

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR LE TITRE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

ROBERT THERMET

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

Première Thèse

Contribution à l'étude des composés fluorés aromatiques

Deuxième Thèse

Liaison hydrogène

Soutenues le 13 Juin 1949
devant la Commission d'Examen

MM. PRÉTTRE	Président
PARIS	} Examineurs
COLONGE	

1949

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN, *, ̄, ̄ I.

Assesseur

M. EYRAUD, ̄ I., *Calcul différentiel et intégral*.

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, *, ̄, ̄ I., + R.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *, ̄ I.

MM. MEUNIER, O. *, ̄ I.

COUTURIER, *, ̄ I., +.

SIRE, *, ̄ I., +.

DULAC, *, ̄ I.

FROMAGEOT, *, ̄ I.

VANEY, *, ̄ I., +.

TRAVERS, *, ̄ I.

LOCQUIN, *, ̄ I.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, *, ̄, ̄ I., + R., *Minéralogie*.

DOUIN, *, ̄, ̄ I., *Botanique*.

DÉJARDIN, *, ̄ I., *Physique*.

SOLLAUD, ̄ I., *Zoologie*.

THIBAUD, ̄ I., *Physique expérimentale*.

EYRAUD, ̄ I., *Calcul différentiel et intégral*.

THORAL, ̄ A., *Géologie*.

DŒUVRE, ̄ I., *Chimie organique*.

PRETTRE, *Chimie minérale*.

KÜHNER, *Botanique*.

COURTY, *Chimie physique*.

CORDIER, *Physiologie*.

MALÉCOT, *Mécanique rationnelle*.

PARIS, *Chimie minérale*.

DE LARAMBERGUE, *Zoologie*.

BERNARD, *Physique*.

Maîtres de conférence et chargés de cours

MM. MEUNIER, *Physique, Chimie et Biologie*.

GILLES, *Botanique*.

MAISSA, *Physique*.

BÉNARD, *Chimie*.

VIRET, *Géologie*.

CHATELET, *Mathématiques*.

COLONGE, ̄ A., *Chimie générale*.

M^{me} CHAIX, *Chimie biologique*.

Chargés de cours complémentaires

MM. STRIFFLING, *Météorologie*.

PELLETIER, *Géologie*.

M^{me} FIASSON, *Zoologie*.

MM. WAUTIER, *Zoologie*.

JANIN, *Physique*.

GARRIGUES, *Botanique*.

LESBRES, *Chimie*.

MESNARD, *Physique*.

MENZER, *Chimie biologique*.

PENNANÉAC'H, *Mathématiques*.

GAUTHIER J., *Chimie*.

MAZENOT, *Géologie*.

GAUTHIER H., *Géologie*.

MURET, *Botanique*.

FIASSON, *Zoologie*.

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE de LYON

T H E S E S

Présentées à la Faculté des Sciences de Lyon en vue de
obtention du titre de Docteur d'Université (mention Sciences)

par

R. THERMET

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPOSES AROMATIQUES FLUORES -

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE -

--:--:--:--:--:--:--

tenues le 13 Juin 1949 devant la Commission d'examen :

MM. PRETTE Président

COLONGE (

PARIS (Examineurs

--:--:--:--:--:--:--

A MES PARENTS

FAIBLE TEMOIGNAGE DE PROFONDE GRATITUDE

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Générale de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, pendant les années scolaires 1945 à 1947.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici, toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur LICHTENBERGER, Directeur de cette Ecole, qui a bien voulu user de sa haute compétence pour assurer la direction de ce travail. Je suis également heureux de remercier tous les Professeurs de l'Ecole auprès desquels j'ai trouvé maintes fois d'utiles conseils.

Je tiens aussi à rendre hommage à mes anciens maîtres de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon pour le bénéfice que j'ai retiré de leur enseignement.

Ce travail a pu être mené à bien, grâce à l'appui matériel que m'a fourni la Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie des Aciéries Electriques d'Ugine. J'adresse tous mes remerciements à la Direction de cette Société, en particulier à Messieurs GALL et BURGUBURU.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

=====

Avant la découverte du fluor, par Moissan, en 1886, le nombre des composés fluorés organiques connus était restreint, et on ne disposait d'aucune méthode générale pour leur préparation. Ayant isolé le fluor par électrolyse, à -50° environ, de l'acide fluorhydrique anhydre rendu conducteur au moyen de fluorure de potassium, Moissan étudia l'action du fluor sur les composés organiques (67, 68, 72). Il constata, par exemple, que lorsqu'on introduit du fluor gazeux dans un tube de platine contenant du méthane, il se produit une réaction violente, accompagnée d'incandescence et suivie d'un abondant dépôt de carbone. Il se forme un mélange de fluorométhanes, duquel il put isoler le tétrafluorure de carbone (73). A -119° , tandis que le méthane est solide et le fluor liquide, la réaction est encore violente (73). Comme ces essais préliminaires l'avaient montré, le problème de la fluoruration, par voie directe, était un problème difficile.

De nombreux chercheurs s'attachèrent à le résoudre. Nous citerons Humiston (59), Bockmüller (27), Frodenberg et Cadenbach (33), Bigelow (6, 9, 10), Simons (116, 117). Ce n'est que ces toutes dernières années que des procédés de fluoruration suffisamment bons purent être mis au point et permirent la préparation d'une gamme de produits qui ont été trouvés, ou sont susceptibles de trouver, dans un avenir proche, de nombreuses applications industrielles.

Comme l'isolement du fluor ne permit pas à MOISSAN de préparer de nouveaux composés fluorés organiques désirés, autres que le tétrafluorure de carbone, cet auteur étudia, dans ce but, l'action des fluorures métalliques sur les composés halogénés (préparation de fluorure d'éthyle $\text{F.C}_2\text{H}_5$ par action de fluorure d'argent sur l'éthyle chlorure iodure). Mais c'est à un chimiste belge Swarts, qui revint au début de ce siècle, le mérite de découvrir un agent de fluoruration extrêmement actif, le trifluorure d'antimoine. Ce savant consacra une grande partie de son activité à la préparation de toute une série de produits organiques fluorés (I20 à I45) principalement aliphatiques, dont il étudia les propriétés physiques et chimiques.

En série aromatique s'illustrèrent Wallach et Hensler (I47, I48) et surtout Sablerman et ses collaborateurs, dont la découverte (1), en 1927, de la méthode de préparation des composés aromatiques fluorés nucléaires utilisant les fluoroborates d'aryldiazonium, permit la préparation d'un plus grand nombre de composés organiques fluorés (27 à 115).

Depuis 1941, l'attention des chercheurs semble s'orienter, aux Etats-Unis, vers l'étude des composés perfluorés, appelés par les Américains "O composés" ou "fluoranes".
Ex : C_6F_6 = "O benzène" ou "benzofluorane".

Ce sont des composés organiques dans lesquels tous les atomes d'hydrogène non fonctionnels sont remplacés par des atomes de fluor. Leurs propriétés physiques sont à peine modifiées, mais leur stabilité chimique est considérablement accrue. Simons démontra que ces O composés pouvaient être utilisés pour effectuer la séparation, par diffusion gazeuse, des isotopes de l'uranium, du fait de leurs propriétés thermodynamiques (limites de tension de vapeurs) et de leur stabilité chimique comparable à celle des gaz inertes. C'est pourquoi de vastes plans de recherches furent élaborés et sont encore en cours d'exécution. D'après les informations recueillies, il n'est pas prématuré de conclure que l'on peut envisager un nouveau et vaste domaine de la chimie organique dans lequel pourraient se ranger tous les composés organiques classiques dont tous les atomes d'hydrogène auraient été remplacés par des atomes de fluor. Une ample information a été récemment publiée, sur ce sujet, dans un numéro spécial de l'Industrial Engineering Chemistry (39 mars 1947).

Avant d'exposer le sujet de nos travaux, nous donnerons, dans les généralités, un aperçu des méthodes d'introduction du fluor dans les molécules organiques. L'exposition, dans un chapitre suivant de la préparation d'un certain nombre de composés fluorés que nous avons utilisés comme matières premières, fournira une illustration des méthodes exposées. Nous avons utilisé soit la méthode de Balz et Schiemann appliquée aux dérivés aminés soit les méthodes générales de la chimie organique, appliquée aux composés déjà fluorés.

Nous n'avons remontré dans la littérature que peu de renseignements sur les composés dérivés de la forme de



(x étant CH_3 , O, NH, N=N, SO_2). Nous avons cru bon de combler cette lacune ; et ceci fait l'objet essentiel de notre travail expérimental. Le chapitre consacré à la préparation de ces dérivés permettra de mettre en évidence certains aspects des comportements chimiques du fluor en chimie organique.

Il nous a semblé, en particulier, que l'étude des dérivés fluorés de cette forme pouvaient présenter de l'intérêt au point de vue pharmacodynamique. On sait, en effet, que de nombreux dérivés fluorés (glix, acides gras fluorés, amines aromatiques diverses, certains fréons) ont été ces dernières années préconisés dans la lutte contre les parasites, insectes, etc. et en phytopharmacie.

Enfin un dernier chapitre sera consacré au dosage du fluor. Il est remarquable de constater, qu'à part les publications très récentes (depuis 1940), aucune publication relative aux composés fluorés ne donne de dosage satisfaisant du fluor, qui soit à la fois général et précis. L'exposé de la méthode à laquelle nous nous sommes arrêtés trouve donc tout son intérêt.

G E N E R A L I T E S

=====

METHODES GENERALES DE FLUORURATION

=====

ACTION DU F L U O R SUR LES COMPOSES ORGANIQUES-A - F L U O R LIBRE.1°) Substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor

La réaction : $\text{C-H} + \text{X}^2 \rightarrow \text{C-X} + \text{HX}$
 dégage, suivant Dimroth et Bockemüller (27)

pour $\text{X}^2 = \text{F}^2$	:	102,2	Cal./mole
" " $= \text{Cl}^2$	:	23,8	"
" " $= \text{Br}^2$	:	5,8	"
" " $= \text{I}^2$	:	-13,6	"

La fluoruration se différencie donc nettement des autres halogénations par la grande quantité de chaleur qui se dégage. Comme l'avaient déjà montré les essais préliminaires de Moissan, la fluoruration directe pose le problème difficile d'atténuer la violence de la réaction.

Humiston (59) a essayé d'y parvenir en diluant le fluor avec de l'azote ou de l'anhydride carbonique, et en dissolvant le composé à fluorer dans du tétrachlorure de carbone. Malgré ces précautions, il n'obtint que des goudrons de l'acide fluorhydrique et du tétrafluorure de carbone.

La grande affinité du fluor pour l'hydrogène tend à arracher ce dernier des molécules organiques pour former de l'acide fluorhydrique et des radicaux libres qui se polymérisent rapidement.

Dimroth et Bockemüller (27) ont réussi en diluant le fluor et en opérant à -80° , à réaliser la monofluoruration de composés en solution diluée dans le dichlorodifluorométhane. Ont été traités ainsi les composés suivants : cyclohexane (27), n-héxadécane (27) d'écaille (9), huiles de paraffine (33).

Fredonhagen et Cadenbach (33) utilisent au laboratoire un appareil comportant un cylindre de verre tournant rapidement et refroidi par arrosage. Le produit à fluorer est placé dans ce cylindre et le fluor est introduit par un tube axial.

La Société E.I. du Pont de Nemours (196, 199, 200) dissout le composé à fluorer dans l'acide fluorhydrique maintenu à -70° et fait barboter le fluor à contre-courant

Le benzène, fluoré par cette méthode, donne un benzène fluoré contenant environ 45 % de fluor ($C^6H^3F^3$ contient 43,2% de fluor).

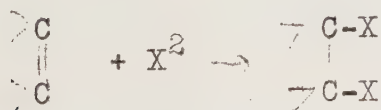
Bigelow et ses collaborateurs (8,9,10) fluorèrent l'éthane par passage du mélange éthane/fluor sur une toile de cuivre, maintenu à 50° environ. On obtient ainsi de l'hexafluoréthane, accompagné d'un peu de tétrafluorure de carbone. C'est un exemple de préparation d'un $\bar{Q}$ composé.

Un agent extrêmement actif, permettant assez aisément les perfluorurations est le trifluorure de cobalt CoF_3 . Il s'agit d'une sorte de catalyse en deux temps : le composé à fluorer est envoyé sur une couche de trifluorure de cobalt, disposée dans un tube de réaction en cuivre, chauffé électriquement. Quand la fluoruration est terminée, après balayage de l'appareil par de l'azote, le difluorure de cobalt est ramené à l'état de trifluorure, par circulation de fluor dans des conditions déterminées. Un grand nombre de composés ont pu ainsi être perfluorés : citons les hydrocarbures du décane à l'hexadécane, le méthyl et le diméthylcyclohexane, le benzène et ses dérivés (toluène, xylènes, éthylbenzènes, etc.) les méthylpyridines, la triméthyltriazine, etc.

Ce sont les $\bar{Q}$ composés de ce type que Simons proposa pour réaliser la séparation des isotopes de l'uranium.

2°) Addition du fluor à une double liaison.

La technique de fluoruration est la même que dans le cas précédent et la réaction se distingue également des autres additions d'halogènes par la grande quantité de chaleur dégagée. D'après Dimroth et Bockmüller (27), la réaction



dégage :

pour $X^2 = F^2$	:	107,2 cal./mole
" " = Cl^2	:	33,2 "
" " = Br^2	:	18,8 "
" " = I^2	:	0,4 "

C'est ainsi que :

- le tétrachloréthylène est transformé en difluoro-1-2 tétrachloro-1-1-2-2 éthane, à -80° en solution dans le difluorodichlorométhane (27) ; comme sous-produit, il se forme un peu de chlore.

-6-

- le n-hexadécène-1 peut être transformé en difluoro-1-2 hexadécane, sans que la réaction concurrente de substitution de l'hydrogène par le fluor intervienne (27).

3°) Addition du fluor sur l'oxyde de carbone.

La préparation de l'oxyfluorure de carbone repose sur la combustion du fluor dans une atmosphère d'oxyde de carbone (96).

4°) Substitution du fluor à un autre atome d'halogène

Cette substitution a été étudiée particulièrement dans le cas du tétrachlorure de carbone (95,165).

L'iode, employé comme catalyseur, permet d'abaisser la température de réaction et d'éviter les explosions. La composition du mélange gazeux, formé de trichlorofluorométhane, de dichlorodifluorométhane et de monochlorotri-fluorométhane dépend du rapport CCl_4/F_2 des réactifs et de la vitesse de passage. Cette méthode a été brevetée par la General Motors (165).

5°) Fluoruration du carbone élémentaire.

La réaction du carbone avec le fluor conduit à la formation de tétrafluorure de carbone, mais aussi à un mélange des premiers termes des fluoranes : C_3F_8 , C_4F_{10} , C_6F_{14} etc. toujours accompagné de masses résineuses de formule $(\text{CF})^n$ (59,71,92,93,94,116,117).

B - COMPOSES GENERATEURS DE FLUOR.

Ces composés appartiennent à deux classes, ceux pour lesquels l'atome central est un halogène et ceux pour lesquels l'atome central est un métal polyvalent.

1°) à température ordinaire et sous pression normale, le trifluorure de brome Br F_3 agissant sur le tétrachlorure de carbone conduit à un mélange de CF_2Cl_2 , CF_3Cl et CF_4 (153). L'action catalytique de l'iode dans maintes fluorurations peut s'expliquer par l'existence de composés intermédiaires tels que IF_3 , IF_5 , IF_7 .

Le difluorure de l'iodure de phényle $\text{C}_6\text{H}_5\text{IF}_2$ (26,149) que l'on peut obtenir à partir d'iodobenzène et d'acide fluorhydrique, a permis, en particulier, de transformer avec un rendement de 15 % la diéthylaniline en parafluorodéthylaniline (une réaction concurrente de déshydrogénation donnant 40 % de N. tétraéthylbenzidine).

2°) Le tétrafluorure de plomb PbF_4 , difficile à préparer à l'état pur, car il se décompose déjà à 35° en difluorure de plomb, est le constituant actif de l'agent fluorant formé par le mélange d'une solution chloroformique de tétraacétate de plomb et d'acide fluorhydrique anhydre (91)



Dimroth et Beckmüller (26), ont pu transformer ainsi
 p-diphényl p-difluoréthane.



avec un rendement de 43 %. La fluoruration de l'acétanilide a permis d'obtenir de la p.fluoracétanilide, par ce procédé.

Mais tous ces réactifs ne sont utilisables que dans des cas très particuliers et ils conduisent, le plus souvent, à une résinification poussée des composés soumis à leur action.

Une classe beaucoup plus importante est celle des perfluorures métalliques du manganèse, du cérium, du mercure, du bismuth et surtout de l'argent et du cobalt. Ces composés préparés à partir du fluor sont peu stables et libèrent facilement du fluor que l'on peut introduire sur des molécules organiques. Une nouvelle action du fluor permet de les régénérer. Cette méthode de catalyse en deux temps, dont nous avons déjà parlé à propos du trifluorure de cobalt, est actuellement la plus avantageuse.

- ACTION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE ET DES FLUORURES METALLIQUES SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES -

a) Estérification.

L'acide fluorhydrique, soluble dans les alcools par suite de la réaction



n'estérifie ceux-ci que difficilement.



Moslans a obtenu (75) par chauffage en tube scellé, d'HF et de C^2H^5OH , au-dessus de 140° , le fluorure d'éthyle avec un rendement de 43 %. Mais l'acide fluorhydrique, agent déshydratant puissant, conduit en général à des éthers-oxydes ou à des dérivés éthyléniques qui se polymérisent, de sorte que la réaction d'estérification est rarement prépondérante (60).

b) Addition sur les liaisons multiples.

L'acide fluorhydrique est l'hydracide qui produit le dégagement de chaleur le plus faible par addition sur une double liaison (27).



pour HX = HF	5 cal./mole	
" " = HCl	10	"
" " = HBr	13	"
" " = HI	14	"

L'action polymérisante de l'acide fluorhydrique vient encore perturber la réaction principale d'addition.

Cette méthode, généralement peu employée, a été surtout appliquée à la préparation d'un certain nombre d'acides gras fluorés (I73, I74, I77) utilisés pour la préparation de fongicides, insecticides et savons désinfectants. Certains d'entre eux paraissent être d'une toxicité extrêmement élevée.

Les mêmes remarques peuvent s'appliquer à l'addition de HF sur les triples liaisons $-C \equiv C-$ ou sur le groupe carbonyle $>C=O$.

c) Substitution d'un atome d'halogène par un atome de fluor

C'est la méthode la plus importante pour la fabrication des dérivés fluorés aliphatiques, ou aromatiques, fluorés sur la chaîne latérale. Elle a permis industriellement, l'apparition sur le marché de deux groupes importants de produits :

- les fréons (nom générique des dérivés chlorofluorés du méthane et de l'éthane) utilisés comme solvants, agents frigorifiques, désinfectants.

- les produits aromatiques portant un groupe trifluorométhyle CF_3 qui sont à la base de nombreuses matières colorantes.

Il est possible de réaliser la substitution



en faisant passer à haute température le mélange d'hydrocarbure halogéné et d'acide fluorhydrique, sur une masse de contact constituée par les fluorures des métaux suivants : Ag, Cu, Au, Na, Cd, Ca, Zn, Hg, V, Mg, Cr, Fe, Ni, Co, Pt déposés sur un support tel que le charbon actif ou l'alumine (I69, I78, I80, I81, I83, I86). Certains dérivés chlorés ou fluorés des métalloïdes sont également catalyseurs : tétrafluorure de silicium (I61), trifluorure de bore (I52), chlorures d'étain, de germanium, de sulfure et selenure (I3, I5); pentachlorure de phosphore (I89).

Mais les fluorures métalliques sont eux-mêmes des agents fluorants, agissant selon la réaction :



qui est vraisemblablement celle qui se déroule également à leur contact, dans le procédé catalytique précédent.

Un agent fluorant extrêmement actif, qui a permis à Swarts de rendre industrielle la préparation d'un grand nombre de composés fluorés acycliques, est le trifluorure d'antimoine ou ses dérivés (dichlorotrifluorure d'antimoine, par exemple).

La méthode de substitution a été l'objet d'un grand nombre de travaux pour lesquels nous renvoyons à la littérature, à l'aide du petit tableau suivant des agents fluorants.

HF avec ou sans catas. -

Brevets : I57, I65, I67, I72, I75, I80, I82 à I92

Etudes théoriques : 43, 49, 75, I24

Fluorure d'argent

Moissan : 69, 70, 7I

Moslans : 74, 75, 76

Chabrié : I7, I8, I9, 20

Desreux : 24, 25

Swarts : I39

Booth : I2

Moles : 77

Fluorures alcalins : 22, 32, 34, 38, 77, 79, I34, I94

Fluorure de calcium : I5I, I60, I95, I95

Fluorure de zinc : 48, I45, I50, I72, I95

Fluorures de mercure : 45, 49

Fluorure de thallium : 83, 84, 85

Antimoine et dérivés Swarts : I20 à I31

Henne : 42 à 49

Divers : I2, I4, 27

Brevets : I62, I63, I64, I53 à I59,
I93, I94

d) Substitution du soufre par le fluor.

Le sulfure de carbone traité par un des agents fluorants précédents permet d'obtenir, en opérant en atmosphère de chlore, un mélange de dérivés chlorofluorés du méthane (I66, I68, I84).

Nous exposerons maintenant, avec un peu plus de détails, les méthodes de préparation des composés fluorés aromatiques qui font l'objet principal de notre étude.

TRANSFORMATION DES AMINES AROMATIQUES EN COMPOSES FLUORES AROMATIQUES.

Comme nous l'avons déjà exposé, l'action du fluor sur les composés aromatiques, très différente de celle des autres halogènes ne permet pas, comme pour ces derniers, la préparation des composés monofluorés, mais essentiellement celle des fluoranes.

De plus, le remplacement d'un atome d'halogène par le fluor, à l'aide de fluorures métalliques, présente de grandes difficultés, comme dans le cas d'un atome d'halogène lié à un carbone oléfinique. La vitesse de réaction est encore trop faible, même quand l'atome d'halogène est rendu labile par la présence d'un groupe nitro, comme le montre la vaine tentative de transformation de l'iodo-1 nitro-4 benzène, $I.C^6H^4.NO^2$ par le fluorure d'argent (55), il faut s'adresser au chloro-1 dinitro-2-4 benzène dans lequel la labilité

Cl -

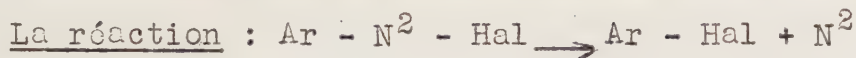


-NO²

plus élevée du chlore est bien connue pour réaliser par action de fluorure de potassium, la substitution du chlore par le fluor (38). Mais cette substitution n'est possible que dans des cas très particuliers, où le chlore n'est déjà plus lié au carbone par covalence, mais par liaison hétéropolaire tendant à se polariser.

Il est généralement indispensable, pour la préparation des composés fluorés aromatiques nucléaires de s'adresser aux amines correspondantes.

1°) Sels de diazonium et acide fluorhydrique



se déroule à température ordinaire sans catalyseur et avec un bon rendement seulement dans le cas des iodures. Pour introduire le chlore ou le brome, les sels cuivreux et la poudre de cuivre se sont montrés des catalyseurs appropriés. Ce sont les réactions classiques de Sandmeyer et de Gattermann, qui favorisent la formation des composés aromatiques halogénés au dépend de celle des phénols. Cependant, ces derniers se forment toujours en faible quantité.

D'une façon analogue, la réaction :



intervient dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. Mais ici le cuivre et ses composés sont non seulement sans action, mais se sont maintes fois montrés nuisibles, en particulier dans la préparation de fluoronitrobenzène (126). Les procédés par voie "humide", dans lesquels la réaction se déroule en milieu aqueux d'acide fluorhydrique sont caractérisés par le fait suivant : le rendement en dérivé fluoré s'améliore d'autant plus que la solution est plus concentrée en acide fluorhydrique. Les plus anciens essais en ce sens confirment cette remarque ; Lenz (65, 66) obtint l'acide p. fluorobenzène sulfonique par chauffage de l'acide diazo-sulfanilique dans l'acide fluorhydrique concentré. De même, par chauffage du sulfate de diazonium avec l'acide fluorhydrique concentré, Griess a obtenu les acides p. fluorobenzoïque, m. fluorhippurique, o. fluorocinnamique (39). Le fluorobenzène, obtenu pour la première fois par Paterno et Oliveri (82) par chauffage de l'acide fluorobenzène sulfonique précédant, peut être également obtenu directement par la méthode ci-avant. Wallach et Heusler (147, 148) montrèrent que l'aniline, dissoute dans l'acide fluorhydrique et diazotée, donnait par chauffage avec de l'acide fluorhydrique concentré, un rendement de 22 % en fluorobenzène. Un brevet de Valentiner et Schwartz (146, 201) expose la préparation, par chauffage du chlorure de diazonium en solution aqueuse d'acide fluorhydrique, des composés fluorés du benzène, du toluène, du pseudocumène, du phénétol, du naphthalène et du diphényle.

Les données du brevet ne représentent un progrès que du fait qu'elles dégagent la généralité d'exécution de cette réaction. Comme Beckman (55) le montra plus tard, l'emploi des chlorures de diazonium est défavorable, car il se forme toujours, en quantité appréciable, des dérivés chlorés. Cette difficulté peut être évitée par l'emploi de sulfate de diazonium, ainsi : 93 g. d'aniline, diazotée dans 1 litre d'eau contenant 100 g. SO_4H_2 , fournissent par introduction dans 500 cc de HF chaud à 55 % un rendement de 40 % en fluorobenzène. L'ortho, le méta et le parafluorotoluène se forment avec des rendements de 55 à 60 %. Tandis que la présence du groupement CH_3 est favorable, celle du groupement NO_2 est défavorable : le dérivé paranitré se forme avec un rendement de 33 %, le méta avec 30 %, mais l'ortho ne se forme pas du tout, la réaction conduisant non pas à l'orthonitrophénol, mais à une résinification.

La diazotation directe dans l'acide fluorhydrique a été appliquée, après Wallach et Housler, par Swarts (126). L'emploi d'acide fluorhydrique très concentré est non seulement avantageux pour améliorer le rendement au cours du chauffage du fluorure de diazonium, mais indispensable, car en milieu dilué les fluorures de diazonium s'hydrolysent, provoquant la formation de composés diazoaminés, Swarts dissout une molécule d'aniline dans 10 molécules d'HF, une molécule de p. nitraniline dans 30 à 40 d'HF. Comme récipient, on peut utiliser le platine et l'argent, le cuivre agit dans un sens défavorable. De même que Beckman, Swarts constata que les m. et p. nitranilines se laissent transformer en m. et p. fluoronitrobenzènes, mais que l'ortho nitraniline ne subit pas cette transformation. F et COOH , en position ortho, perturbent, comme NO_2 , cette réaction. Par contre, les trois phénétidines conduisent aisément aux trois fluorophénétols ; l'ortho et le parafluorophénols peuvent s'obtenir à partir des aminophénols correspondants, mais les rendements sont beaucoup plus modestes. Il est préférable de s'adresser pour leur préparation aux fluoroanisols ou aux fluorophénétols dont la liaison étheroxyde est coupée par action de chlorure d'aluminium ou d'acide iodhydrique (87, 111, 112, 119, 126).

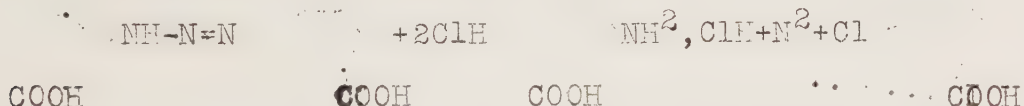
Hantzsch et Voek sont parvenus à préparer quelques fluorures de diazonium cristallisés (41) de la façon suivante : les amines, en solution acétique, sont diazotées par du nitrite d'amyle et traités par l'acide fluorhydrique à -15° . Le fluorure de phényldiazonium et le fluorure de bromophényldiazonium sont des corps blancs, qui se décomposent rapidement à température

ordinaire en donnant des substances colorées en rouge. Ces fluorures de diazonium sont probablement des fluorures acides de diazonium (comme le fait soupçonner la réaction acide de leur solution aqueuse).

De façon analogue, on obtient à partir de tribromaniline le composé $C_6H_2Br_3.N_2.F.HF.2H_2O$ et à partir de p. nitraniline. $O_2N.C_6H_4.N_2.F.HF.H_2O$. Le premier de ces dérivés ne donne pas de monofluorotribromobenzène, ce qui contribue à conclure que, d'une façon générale, la présence d'un atome d'halogène en position ortho par rapport au groupe diazonium rend difficile le remplacement de ce groupe par le fluor. La décomposition thermique de ces sels ne conduit pas à des dérivés organiques fluorés, probablement en raison de leur eau de cristallisation. Aucun essai de préparation de ces fluorures à l'état anhydre n'ayant abouti, ce fut l'emploi des composés diazoaminés qui permit une amélioration du procédé.

2°) Composés diazoaminés et acide fluorhydrique

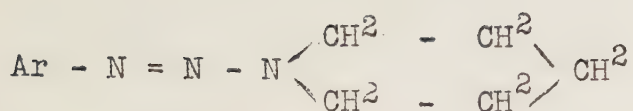
Peter Grice (40) avait trouvé que l'acide diazoaminobenzoïque, obtenu par action de N_2O_3 sur une solution alcoolique d'acide m.aminobenzoïque, réagissait selon l'équation suivante, par action d'acide chlorhydrique concentré et chaud :



Schmitt et Gehren (113) examinèrent si cette transformation se déroulait de façon analogue avec l'acide fluorhydrique. Dans ce but, ils chauffent 10 à 15 g. d'acide diazoaminobenzoïque (préparé à partir d'acide p.aminobenzoïque) dans une capsule de platine contenant 200cc d'acide fluorhydrique fumant. Il se dégage de l'azote et il se forme le chlorhydrate de l'acide p.aminobenzoïque et l'acide p.fluorobenzoïque, à côté d'une quantité importante de résine rouge.

La plupart des composés diazoaminés se décomposent rapidement avec les acides minéraux.



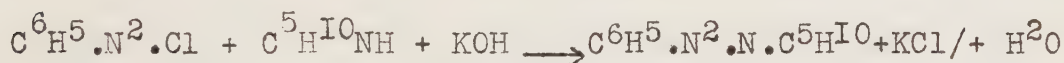


Ces composés se coupent facilement, à température ordinaire, par action des acides minéraux en sels de diazonium et sels de pipéridine (I47).

Avec l'acide iodhydrique, il se dégage de l'azote et il se forme l'iodobenzène $\text{I.C}^6\text{H}^5$.

D'une façon analogue, avec les acides chlorhydriques et bromhydriques, il se forme par chauffage et sans emploi de cuivre, le chlorobenzène et le bromobenzène.

Le plus simple représentant de cette classe de composés : le diazobenzènepipéridide se forme facilement, avec un bon rendement en ajoutant une solution de chlorure de diazonium à un mélange glacé d'une molécule de potasse et d'une molécule de pipéridine.



Ce composé introduit dans l'acide fluorhydrique à 40 % réagit, éventuellement après un petit échauffement, en dégageant de l'azote.



Le fluorobenzène se dégage en majeure partie avec l'azote. On peut obtenir un rendement de 50 %. Comme sous produits il se forme du phénol et de l'oxyde de phényle (I48).

Il est généralement avantageux de purifier le diazopipéridide par recristallisation. De petites impuretés, apportées par la pipéridine, peuvent amoindrir le rendement de décomposition jusqu'à l'annihiler.

Les limites d'application de cette méthode sont données d'une part par l'effet inhibiteur déjà signalé de nombreux substituants (en particulier, NO^2 en position ortho) sur le rendement de la transformation des fluorures de diazonium en composés fluorés aromatiques correspondants.

-et, d'autre part, par le fait que de nombreux diazopipéridides (en particulier, ces produits substitués en ortho) sont, à température ordinaire des huiles dont la purification nécessaire se heurte à de grandes difficultés.

3°) Fluoborates d'aryldiazonium

Les procédés par "voie humide" décrits jusqu'ici qui consistent tous, en fin de compte, en un réchauffage de l'acide fluorhydrique ayant dissous des fluorures de diazonium présentent tous l'inconvénient résultant de la formation simultanée de phénols, en quantité appréciable. Cependant, le fluorobenzène est pratiquement préparé, dans l'industrie par diazotation dans l'acide fluorhydrique concentré, suivie d'un léger chauffage.

Les fluoborates de diazonium se montrèrent appropriés, contrairement aux fluorures de diazonium que l'on n'avait pu préparer à l'état anhydre, à la préparation des composés aromatiques fluorés, comme le montrèrent Balz et Schiemann en 1927 (1). La réaction de décomposition de ces sels :



a lieu généralement avec un bon rendement, comme l'ont montré les nombreux travaux de Schiemann et de ses collaborateurs. Elle réussit, dans certains cas, où les méthodes antérieures par "voie humide" étaient inapplicables.

Les fluoborates de diazonium remplissent, en effet, un certain nombre de conditions nécessaires pour qu'ils puissent être employés avec succès pour la préparation des composés fluorés aromatiques.

a) Ce sont des sels cristallisés et anhydres

b) Ils sont très peu solubles, dans l'eau et dans l'acide fluoborique. Par addition de cet acide, ou de son sel de sodium, à une solution de chlorure de diazonium, il se produit une précipitation du sel cherché, favorisée par le refroidissement et par l'emploi de solutions aussi concentrées que possibles.

Les groupements OH et COOH augmentent fortement la solubilité des fluoborates de diazonium, mais Schiemann employa pour préparer les fluorophénols leurs dérivés alcoylés (fluoranisol et fluorophénétol) (105)

-1-

-2-

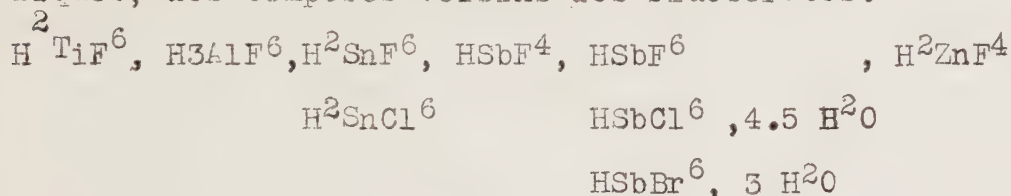
-3-

-4-

et pour préparer les acides carboxyliques, leurs esters (111) ; les dérivés étaient eux-mêmes obtenus par la méthode générale (80, 111). Les groupes aminoalcoylés ne sont pas nocifs : les fluoborates de diméthyl et de diéthylaminophényldiazonium se préparent avec des rendements respectifs de 56 et 83 % (110)

c) Comme les fluoborates de diazonium, préparés à partir de solutions aqueuses, doivent être décomposés à sec, ils doivent être capables de supporter un processus de séchage, ce qui suppose une stabilité suffisante? Or, il est bien connu, depuis longtemps, que les fluoborates sont d'une telle stabilité, qu'ils peuvent être facilement préparés à l'état solide et employés sous cette forme (114, 203).

On peut obtenir, à partir d'acides complexes métalliques, des composés voisins des fluoborates.



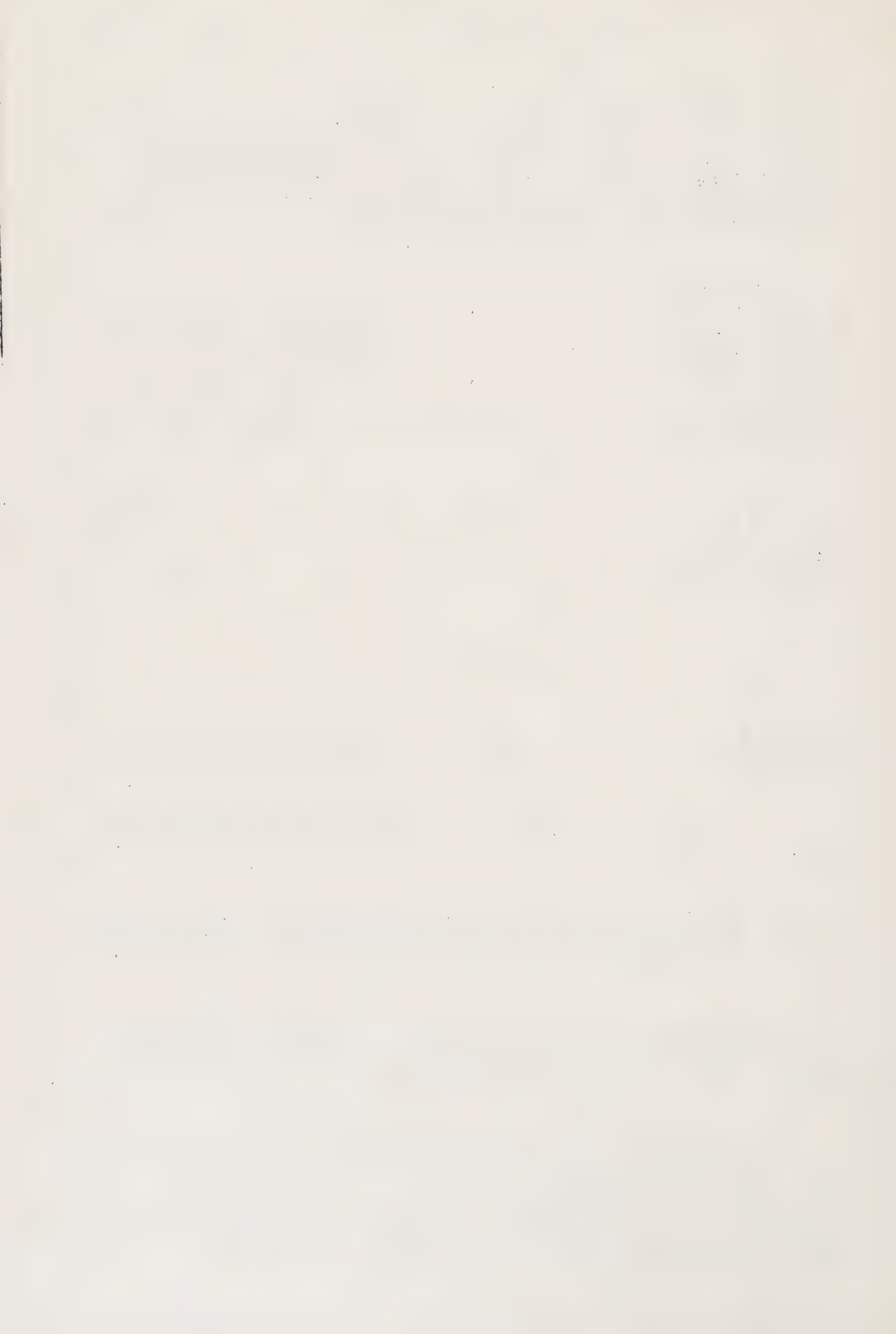
Ils sont également insensibles aux chocs et aux frottements et décomposables à chaud, sans explosion (170)

Les sels de diazonium de l'acide hexafluorophosphoreux, $\text{Ar}, \text{N}^2, \text{PF}^6\text{H}$ se comportent de la même façon.

La stabilité des fluoborates de diazonium est telle qu'ils peuvent être en général recristallisés (dans l'acétone et même parfois dans l'eau chaude).

A température ordinaire, les fluoborates finissent par être décomposés par la lumière, au bout d'un certain temps. Peu d'entre eux se décomposent instantanément.

d) Par chauffage, les fluoborates présentent un point de fusion et un point de décomposition (souvent net) pour lequel le fluorure d'aryle se forme, tandis que l'azote et le tri fluorure de bore sont libérés. La décomposition du sel est, en général, paisible et se conduit ordinairement de cette façon : un ballon en verre



plein aux 9/10 de fluoborate de diazonium est chauffé en surface à l'aide d'un bec. La décomposition s'amorce en un point de la surface et s'étend avec une vitesse modérée, au reste du ballon. La vitesse peut d'ailleurs être régularisée par refroidissement ou échauffement convenables du ballon. La description générale de cette décomposition a été donnée par Schiemann (111).

Cependant, dans certains cas, par exemple pour les fluoborates de nitrophényldiazonium la décomposition est si tumultueuse que l'on doit tempérer la réaction par dilution des sels de diazonium avec des substances indifférentes comme le sable (101), la soude anhydre, le fluoborate de sodium, le sulfato de baryum (29). Un abaissement de la pression agit également dans le même sens (61).

Il est apparu, en général, que le rendement en fluorure d'aryle étant d'autant plus élevé, que le point de décomposition du fluoborate de diazonium était plus bas. Cependant, la présence d'un groupe nitro ou d'un groupe aminoalcoylé est nuisible. C'est ainsi que l'orthonitro-fluorobenzène n'est obtenu qu'avec un rendement de 18 % (101), ce qui constitue malgré tout un progrès sur les procédés par "voie" humide" qui ne permettaient pas la préparation de ce composé.

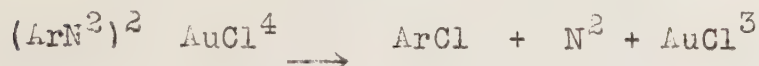
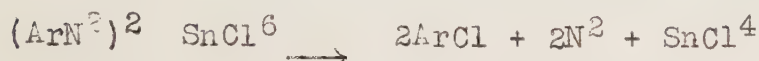
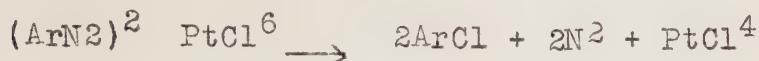
Un type de réaction de décomposition semblable à celui des fluoborates de diazonium, se rencontre aussi pour d'autres sels de diazonium d'acides complexes. Ainsi la décomposition thermique des sels de diazonium de l'acide hexafluorophosphoreux se déroule selon l'équation :



Il en est de même pour la formation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ à partir de $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{SbF}_6$ (64) mais le rendement est très faible, ce qui s'explique par l'action qu'exerce le pentafluorure d'antimoine sur les hydrocarbures aromatiques. Au contraire, le trifluorure de bore libéré dans la réaction de Balz et Schiemann, est (sauf dans le cas de produits facilement polymérisables) sans action sur les composés fluorés formés. Ce fait est en faveur de la généralisation de la méthode.

Les cas de décomposition d'acides complexes du genre des fluoborates ne sont pas isolés.

La décomposition thermique des sels de diazonium formés à partir d'acides complexes de caractère plus métallisé contenant du chlore ou du brome, conduit d'une façon analogue à des dérivés chlorés ou bromés (39, 97, 111).



Ces réactions n'ont pas reçu d'application pratique, jusqu'à ce jour. Par contre Schwechten (115) montra que la méthode de Gattermann, utilisée pour remplacer un groupe diazonium par Cl ou Br, peut être appliquée avec succès à la décomposition thermique des sels de diazonium du type



X = Cl ou Br

Ces décompositions se déroulent avec un bon rendement, mais sont en général plus violentes que celles des fluoborates de diazonium.

Le procédé Schiemann peut aussi être employé avec les amines tétrazotées. Les bis-fluoborates de phényldiazonium sont obtenus avec des rendements respectifs de 88 % pour le dérivé méta et de 82 % pour le dérivé para. Les points de décomposition sont assez élevés et les rendements des décompositions sont d'ailleurs assez faibles (101) (méta 44 %, para 33 %). Si les deux groupes diazonium sont portés par deux noyaux différents, la décomposition a alors lieu avec un bon rendement : c'est le cas pour les dérivés du naphthalène (102), du diphenyle (50, 98, 99, 101, 104, 106, 107) du diphenylméthane (p.60, 63).

Le procédé Schiemann est celui qui, non seulement, présente le plus grand domaine d'application, mais aussi celui qui donne lieu aux meilleurs rendements de

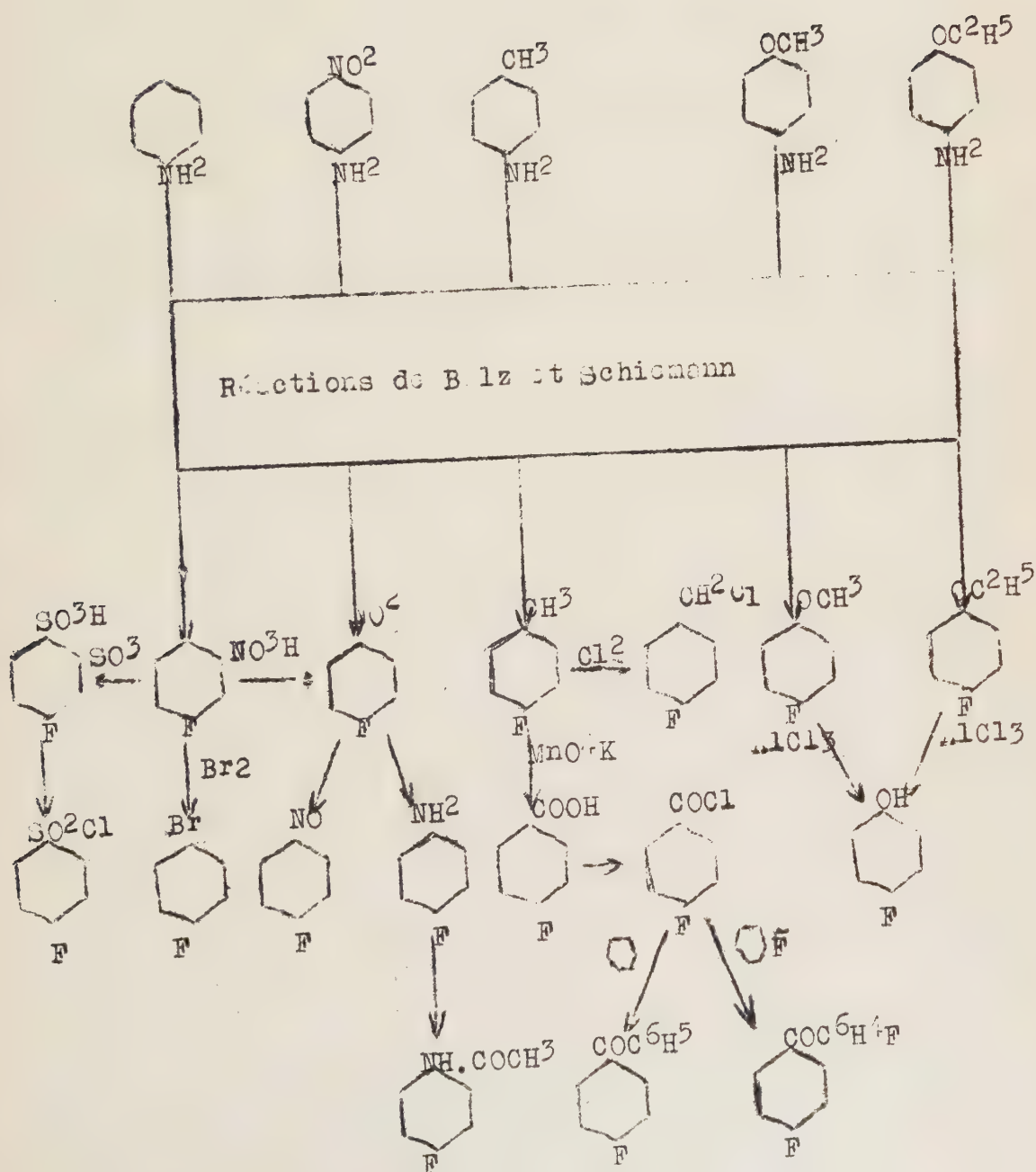
préparation. De plus, son application au laboratoire ne nécessite aucun matériel spécial et le prix des matériaux minéraux nécessaires (acide fluorhydrique et acide borique) n'est pas trop élevé et peut être encore abaissé, dans le cas de préparations importantes par la récupération du trifluorure de bore qui se forme au cours de la décomposition. Le procédé a d'ailleurs été breveté en Amérique (I97, I98) : un sel de diazomium est additionné d'une solution saturée de fluoborate de sodium, ou bien le gaz trifluorure de bore gazeux barbote dans une solution de fluorure de diazonium.

Enfin, il est possible de réaliser l'introduction progressive du fluor sur une molécule, de la manière suivante. Le dérivé aromatique monofluoré est nitré, le dérivé fluoronitré obtenu est alors réduit en fluoraniline qui peut à son tour subir la réaction de Schiemann et permettre ainsi l'obtention de dérivés difluorés. Et ainsi de suite. Des exemples caractéristiques ont été fournis pour le benzène et le diphényle (I06 par exemple).

Nous exposerons maintenant la préparation d'un certain nombre de composés fluorés obtenus par la méthode de Balz et Schiemann, et celle des dérivés nécessaires à nos préparations ultérieures.

Le tableau d'ensemble ci-après résume les transformations réalisées.

(Voir page suivante)

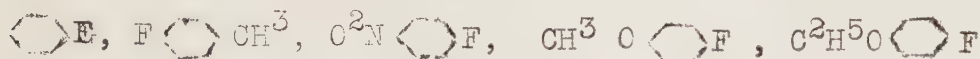


PREPARATION DES MATIERES PREMIERES FLUOREES

=====

APPLICATION DE LA METHODE DE BALZ ET SCHIEMANN -

Nous avons utilisé la méthode de Balz et Schiemann à la préparation des composés suivants :



Conformément aux données de la littérature, les rendements de préparations des fluoborates d'aryl diazonium sont bons, car les molécules ne contiennent pas de groupe solubilisant.

La précipitation est effectuée par de l'acide fluoborique à 40 % ou par une solution saturée de son sel de sodium. Le rendement n'est pas amélioré quand l'excès d'agent précipitant dépasse de plus de 15 % la quantité théorique.

Par décomposition de ces fluoborates de diazonium, on obtient les dérivés fluorés avec des rendements généralement convenables, sauf en ce qui concerne le dérivé nitré :



L'acide fluoborique nécessaire à la réaction est préparé en ajoutant de l'acide borique par petites quantités à de l'acide fluorhydrique à 70 %. La réaction produit un grand dégagement de chaleur, c'est pourquoi le récipient de réaction (capsule d'argent) doit être refroidi par de la glace (5,6,7). Quand la réaction ralentit, le refroidissement est arrêté et un petit excès d'acide borique est ajouté. Finalement, l'acide fluoborique ainsi préparé contient comme impuretés de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique qui peuvent être éliminés par action de carbonate de plomb, puis d'hydrogène sulfuré (31). Mais ces impuretés ne dépassent pas 3 % et l'acide fluoborique brut peut être utilisé, tel quel, pour préparer les composés fluorés : le rendement, dans la préparation de p.nitrofluorobenzène n'a pas sensiblement varié, que l'acide fluoborique ait été purifié ou non.

L'emploi d'une solution saturée de fluoborate de sodium (préparé à partir d'acide fluoborique et de carbonate de sodium), à la place d'acide fluoborique évite l'emploi d'une capsule d'argent.

Les fluoborates de diazonium ont été lavés avec de l'alcool, de l'éther et séchés sous pression réduite (dessiccateur à acide sulfurique).

L'appareil utilisé pour la décomposition était ainsi constitué : Un ballon à distiller, pouvant être chauffé par un bain d'huile lorsque la réaction a tendance à se tempérer d'elle-même, est relié à un réfrigérant serpentin, au bas duquel un erlenmeyer à bec recueille le composé fluoré, lorsque celui-ci est volatil. Les gaz restants, barbotent ensuite dans une série d'absorbants. Le récipient où a lieu la décomposition, peut être également constitué par un ballon à deux tubulures, relié à une arrivée d'azote permettant le balayage éventuel de l'appareil.

Comme substances absorbantes du trifluorure de bore ont été employées : la soude à 10 % (qui le détruit) ou l'anisol (qui l'absorbe). En effet, le trifluorure de bore donne avec les éthers-oxydes, des composés d'addition du type $R-O-R'$, BF_3 .

Dans le cas de préparations importantes, il est intéressant de pouvoir stocker le sous-produit gazeux BF_3 sous un faible volume et de pouvoir le récupérer aisément par un simple chauffage au voisinage du point d'ébullition de l'anisol. Nous avons observé que l'absorption de BF_3 par l'anisol se faisait avec une augmentation de volume d'environ 15 % rougissement et échauffement marqués. Elle correspond de plus, au point de vue quantitatif, sensiblement à la formation du composé $C^6H^5OCH^3$, BF_3 .

1°) FLUOROBENZENE ET FLUOROTOLUENE -

Ces deux corps furent obtenus, nous l'avons vu, pour la première fois par Paterno et Oliveri qui chauffèrent les dérivés monosulfoniques correspondants (82), préparés eux-mêmes par diazotation à partir des acides sulfaniliques correspondants (65,66).

Toutes les méthodes précédemment exposées ont été appliquées à la préparation du fluorobenzène et du p.fluorotoluène : décomposition du chlorure (52,146,147,201) ou du sulfate (55,56,57) de phényl- ou de tolyldiazonium par l'acide fluorhydrique, méthode au diazopipéride (55,78,147) diazotation dans l'acide fluorhydrique concentré (176) méthode de Balz et Schiemann (1)

Nos essais ont confirmé :

1°) Pour la préparation des fluoborates, il faut effectuer la diazotation en milieu aussi concentré que possible (présence de cristaux de chlorhydrate).

2°) Pour la décomposition des fluoborates, il faut opérer sur de petites quantités à la fois sous peine de voir diminuer le rendement. Il faut éviter toute humidité, par des lavages à l'alcool, à l'éther puis par dessiccation prolongée sous pression réduite sulfurique.

L'emploi de nitrite de soude solide pour effectuer la diazotation, nous a permis d'augmenter le rendement de précipitation du fluoborate de phényldiazonium.

2°) p.FLUORONITROBENZENE.

L'obtention du p. fluoronitrobenzène par nitration directe du fluorobenzène sera étudiée ultérieurement.

Les méthodes générales de préparation utilisant comme matière première la p.nitraniline ont été successivement préconisées : décomposition du fluorure de p.nitrophényldiazonium (55,126) : décomposition du pipéride de p.nitrophényldiazonium (147) : décomposition du fluoborate de p.nitrophényldiazonium (101). Nous avons utilisé cette dernière méthode. Pour éviter tout danger d'explosion, le fluoborate était mélangé avec trois fois son poids de sable de mer ; malgré cela, la décomposition est souvent brusque et, bien que le fluoborate se forme avec un bon rendement, le rendement global est assez faible et diminue encore si on effectue la décomposition sur une trop grande quantité de matière.

3°) p. FLUORANISOL et p.FLUOROPHENETOL.-

Le p.fluorophénol étant généralement obtenu à partir de ces deux éthers-oxydes, nous ne parlerons pas, pour la préparation de ces derniers, des méthodes utilisant le p. fluorophénol comme point de départ.

Ces deux composés sont obtenus avec des rendements satisfaisants soit par décomposition des sels de diazonium par l'acide fluorhydrique (126,146,201), soit par la méthode de Balz et Schiemann (2,111,112,119).

Nous avons observé que les deux fluoborates quand ils se décomposent, ne dégagent pas immédiatement leur trifluorure de bore, mais qu'ils donnent des liquides rougeâtres ne perdant complètement le BF_3 qu'au voisinage de l'ébullition. Il se forme très probablement les composés d'addition.



TRANSFORMATIONS DES COMPOSES PRECEDENTS.

1°) TRAITEMENT DU FLUOROBENZENE.

Une quantité notable de fluorobenzène, nous étant parvenue d'Allemagne, a facilité et avancé notre travail. Après distillation, 1000g de fluorobenzène présentaient les caractéristiques suivantes :

E_{742} : $84^{\circ}5$ et d_{4}^{16} 1,0188

a) Acide p. fluorobenzènesulfonique et dérivés.

L'acide p.fluorobenzènesulfonique ne peut être obtenu par la réaction de Balz et Schiemann, par suite de l'action solubilisante du groupe sulfonique. Il a été obtenu par Lenz (65,66) à partir de l'acide diazosulfanilique. Mais la sulfonation du fluorobenzène est un procédé plus pratique, d'autant plus que Hollemann (52) montra que l'emploi d'un oleum à 10 % SO_3 permettait d'obtenir un acide identique à celui de Lenz ; la sulfonation n'avait lieu qu'en para, comme le montrait le point de fusion des dérivés : chlorures d'acides et sulfonamides, obtenus par les voies classiques.

Nous avons effectué la sulfonation avec un oleum à 6 % SO_3 . La préparation de sulfochlorure et de sulfonamide a confirmé la formation exclusive de dérivé para. Au cours de la sulfonation, il se forme environ 1 % de difluorodiphénylsulfone que nous avons isolée et qui présente le même point de fusion que cette même sulfone préparée par ailleurs par condensation du chlorure de l'acide de p.fluorobenzènesulfonique sur le fluorobenzène, en présence de chlorure d'aluminium

b) p.nitrofluorobenzène (11,51,53,101,142,143,147).

La méthode de Balz et Schiemann ne donnant pas de rendement élevé, la nitration directe du fluorobenzène permet d'arriver assez aisément au dérivé mononitré en para moyennant une séparation convenable des isomères formés.

Wallach (147) nitro le fluorobenzène d'une façon régulière et complète en introduisant progressivement de l'acide nitrique fumant dans du fluorobenzène refroidi par de la glace. Il obtient des cristaux fondant à 21° .

Hollemann (53) étudia systématiquement cette nitration et arriva à la conclusion qu'il se forme à 0° , près de 90% de dérivé para.

Swarts (142,143) puis Bird et Ingold (11) étudièrent l'action des agents déshydratants (SO_4H^2 , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, P_2O_5 , N_2O_5) sur le rendement en o.fluoronitrobenzène.

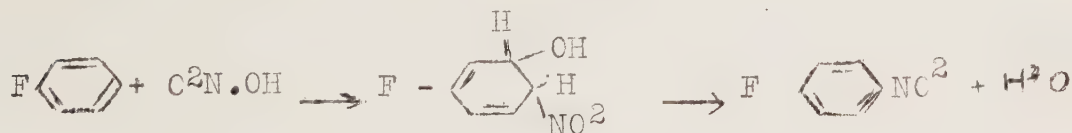
Nous avons utilisé, pour notre préparation, les données d'Holleman qui conduisent au plus fort rendement en dérivé para.

Schiemann sépare les isomères formés par distillation fractionnée sous vide (34) Swarts (144) a, de plus, établi une courbe des points de fusion du mélange ortho-para, qui présente un eutectique fondant à -27° . Le petit tableau illustre les différences de propriétés physiques entre les deux isomères.

	F	E 22
ortho	$-5^\circ 9$	110-112°
para	$+26^\circ 5$	95- 97°5

La combinaison de la cristallisation fractionnée et de la distillation fractionnée sous pression réduite nous a permis de réaliser convenablement la séparation du dérivé para.

Nous avons observé au cours de cette nitration qu'il se développe, si on arrête l'agitation, une coloration rouge qui disparaît ensuite petit à petit. C'est l'indice de la formation transitoire d'un composé d'addition de l'acide nitrique sur le noyau benzénique.



c) p. fluoraniline et p.fluoracétanilide.

La réduction du p.nitrofluorobenzène par le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique (147), par l'étain en milieu chlorhydrique, (55,101), ou par la poudre de fer en milieu acide (101,86) permet d'obtenir la p.fluoraniline, liquide limpide, de constantes :

E₇₆₇ : $184-6^\circ$; E₇₅₇ : $180.5-2^\circ 5$

d_{40}^{25} : 1,1690 d_{40}^{20} : 1,1725

Nous avons utilisé les trois procédés. L'étain est

le réducteur le plus actif, le fer conduit à des produits légèrement colorés et donne des résultats irréguliers ; il faut prendre garde, au cours de la manipulation, à la solubilité notable de la fluoraniline dans l'eau.

L'acétanilide est préparé quantitativement par action d'acétate de sodium anhydre, d'acide acétique et d'anhydride acétique sur l'aniline.

d) p.nitrosobenzène

Le nitrosobenzène a été préparé par Rinkes à partir de p.fluoronitrosobenzène et de fer (89) (faible rendement) de p.fluorophénylhydroxylamine et de bichromate de potassium (87), de p.fluoraniline et d'acide de Caro (88).

Ayant préparé du nitrosobenzène directement à partir de nitrosobenzène, sans isoler l'hydroxylamine intermédiaire, avec un rendement de 37 %, nous avons appliqué cette réaction au p.fluoronitrosobenzène, en opérant dans les mêmes conditions. Le rendement est nettement moins bon : 39 %.

e) p.bromofluorobenzène.

Schiemann et Pillarsky (104) par bromuration du fluorobenzène en présence de fer, obtinrent du bromofluorobenzène et un peu de dérivé dibromé. Le monobromofluorobenzène isolé est le dérivé para, en tant qu'identique au composé obtenu, soit à partir de p.fluoraniline (58,148) par la réaction de Sandmeyer, soit à partir de p.bromaniline (104) par la réaction de Balz et Schieman.

Les données des auteurs ont été reproduites, sans observations particulières. Il semble cependant qu'il y ait intérêt à employer un léger défaut de brome.

2°) TRAITEMENT DU p.FLUCROTOLUENE.

a) Chlorure de p.fluorobenzyle

Ce composé, assez mal décrit par la littérature (3) (E20 : 76°) peut être obtenu par chloruration directe du p.fluorotoluène bouillant, à la lumière, jusqu'à augmentation de poids théorique, ce qui a lieu lorsque les vapeurs atteignent la température de 159°.

L'atome de chlore dans ce composé a été dosé à l'aide de soude alcoolique. Nous donnerons par ailleurs les constantes de ce composé.

b) Acide p.fluorobenzoïque et son chlorure.

L'acide p.fluorobenzoïque peut être obtenu par un

grand nombre de méthodes :

- par les méthodes générales de transformation $\text{NH}_2 \rightarrow \text{F}$ appliquées à l'acide p.aminobenzoïque (81,113) ou à son ester éthylique (80,111) le p.fluorobenzoate d'éthyle obtenu, étant alors saponifié.
- par action de gaz carbonique sur le bromure de p.fluorophénylmagnésium, après hydrolyse (36)
- par oxydation du fluorotoluène par l'acide chromique (147), le permanganate (21,62,54,57) ou par électrolyse (30).
- par oxydation du p.fluorobenzaldéhyde à l'air (90)
- par oxydation chromique d'acétophénone fluorée, obtenue par condensation d'anhydride acétique sur le fluorobenzène en présence de chlorure d'aluminium (36).

L'une des plus commodes, puisque nous disposons de p.fluorotoluène était l'oxydation permanganique.

Il se produit dans cette réaction, quelques pertes par décarboxylation de l'acide fluorobenzoïque ; le rendement obtenu a été cependant supérieur à celui indiqué par la littérature. L'acide p.fluorobenzoïque est facilement recristallisable dans l'eau (solubilité 1gr par litre à 32°) (57) F : 182°6.

Le chlorure d'acide a été préparé par action de pentachlorure de phosphore ou de chlorure de thionyle sur l'acide p.fluorobenzoïque (21,57,62). Nous avons utilisé les données de Gattermann, relatives à l'action de chlorure de thionyle sur l'acide benzoïque.

c) Fluorobenzophénone.

La condensation de chlorure de p.fluorobenzoyl, en présence de chlorure d'aluminium, sur le benzène conduit à la formation de p.fluorobenzophénone (4,62) F= 52° (62) 47° (4) et sur le fluorobenzène à celle de p.p.difluorobenzophénone (une seule recristallisation permet de séparer les traces de dérivé o.p* qu'elle contient (4,28) F:109-108°5

Nous n'avons pas pu réaliser ces condensations avec de bons rendements (nous ne nous sommes pas attardés à l'expliquer, le chlorure d'aluminium donne d'ailleurs souvent des résultats inconstants selon son origine). Il est à remarquer que le dégagement de gaz chlorhydrique est très long, en particulier dans le deuxième cas.

.../...

3°) TRAITEMENT DE p.FLUORO METHOXY-ET ETHOXY-BENZENES : préparation de p. fluorophénol

Certains auteurs préconisent, pour la préparation de p. fluorophénol, de diazoter la p.fluorôniline et de décomposer le sulfate (86,148), mais les rendements sont très faibles, car il se forme une grande quantité de résines brunes (119) ; comme d'autre part :

1°) - Le remplacement du groupe SO_3H dans l'acide fluorobenzènesulfonique élimine en même temps le fluor.

2°) - La transformation de p.aminophénol en fluorophénol par diazotation dans l'acide fluorhydrique concentré donne des rendements médiocres : la meilleure méthode de préparation consiste à traiter les dérivés méthylés ou éthylés par le chlorure d'aluminium ou par l'acide iodhydrique (87,111,112,119,126). Cependant l'action trop prolongée du chlorure d'aluminium conduit à la formation d'hydroxydiphényle.

-OH (119), ce qui diminue le rendement en fluorophénol. Cette réaction est caractéristique du fluorophénol, elle n'a pas lieu pour le chlorphénol par exemple. Le fluorophénol se présente sous une forme labile (118) lorsqu'il est fraîchement distillé ($F = 28^\circ 5$) et au bout de quelques jours, il reprend une forme stable $F = 48^\circ$.

Nous l'avons préparé par action de chlorure d'aluminium sur le fluorophénétol et le fluoranisol. Les rendements respectifs étant 68 et 62 %, au lieu de 80 et 74 % (donnés par la littérature : 119). Après récupération du produit non transformé, ils se sont élevés à 90 et 85 %.

PARTIE EXPERIMENTALE

=====

PREPARATION D'ACIDE FLUOBORIQUE. Exemple.

<u>Réactifs.</u>	HF	100g. (147g. de solution à 68,3 %)
	BO^3H^3	77g. (quantité théorique).

L'acide borique finement broyé est introduit progressivement dans l'acide fluorhydrique contenu dans une capsule d'argent refroidie par de la glace. Quand les $\frac{3}{4}$ de l'acide borique sont ajoutés, la réaction devient moins violente, il reste finalement un résidu d'acide borique correspondant à 3 g, qui est éliminé par filtration, après repos de 24 heures.

Poids de solution BF^4H brut : 230 g.

Dosage de l'acidité par $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$ (en présence de phénol-phtaléine).

2 g.0480 $\rightarrow$ 10,95cc $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$ (f = 1,008).
soit, calculé en BF^4H , une solution à 47,2 % représentant 104g. de BF^4H .

La solution précédente est purifiée. Nous opérons sur 200 g. Du carbonate de plomb est progressivement ajouté jusqu'à non effervescence, un léger excès est alors ajouté (carbonate introduit 160g ; théorie 150g.) Pb F^2 et $\text{CO}^3\text{ Pb}$ en excès sont éliminés par filtration, et la solution limpide est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb est éliminé par filtration et la solution limpide est soumise à l'aide d'une trompe, à un barbotage d'air pour éliminer H^2S . Durée 4 heures.

Poids de solution BF^4H purifié : 182g.

Dosage de l'acidité :

1g.9283 $\rightarrow$ 9cc85 $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$ (f = 1,008)
soit, calculé en BF^4H , une solution à 45,8 %, représentant 83g.5 BF^4H .

La solution primitive contenait $83,5 \times \frac{220}{200} = 92$ g. de BF^4H ,

en supposant HF comme seule impureté.

Poids HF $(104-92) \times \frac{20}{88} = 3$ g environ (soit moins de 3 %).

Le rapport entre les concentrations des solutions purifiées

et non purifiées donne un écart de même sens.

La solution purifiée d'acide fluoborique a été utilisée dans un essai de préparation de $\text{BF}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. La purification n'est pas nécessaire, l'acide fluorhydrique restant n'étant pas gênant.

PREPARATION DE FLUOBORATE DE SODIUM .

Une solution d'acide fluoborique préparée à partir de 140g. d' HF à 68,3 % et de 71g. de BO_2H_3 est traitée par la quantité juste nécessaire de carbonate de soude pour le neutraliser, soit 67g. (théorie 65g.). La liqueur est alors évaporée presque à sec jusqu'à apparition de cristaux, la solution est alors refroidie, le fluoborate de sodium cristallisé est recueilli et séché à l'étuve après essorage.

Poids brut 120g. Théorie 131g.
Dosage de Na : Trouvé 23,9 (Théorie : 20,9), par SO_4H_2 , sous forme SO_4Na_2

Le fluoborate de sodium est soluble dans l'eau.

100g. de solution saturée contiennent environ 45 g BF_4Na
100cc " " " " " 60 g "

Nous avons utilisé ultérieurement du fluoborate de sodium du commerce titrant 25,2% Na (dosage identique).

A) APPLICATION DE LA METHODE BALZ et SCHIEMANN

I - FLUORCBENZENE -

<u>1er essai</u>	Pratique	(Théorique)
aniline :	20 g	(20)
40cc Cl_2H conc. à 38% soit :	18 g	(18g.6)
17 g. NO_2Na dans 54,4cc eau :	17 g	(14g.8)
80cc BF_4H à 400 g./l :	32 g	(19g.)

- diazotation - L'aniline, fraîchement distillée, est coulée avec précaution dans l'acide chlorhydrique, à l'aide d'une burette. Le mélange contenu dans un bécher est maintenu vers 0° à l'aide d'eau glacée. Après diazotation, suivie au papier iodoamidonné, et filtration, le fluoborate est précipité par 80 cc de solution BF_4H à 400g./l. La solution est maintenue 15 mn. à 0° et 15 mn. à température ordinaire. Le fluoborate est légèrement coloré en rose. Il est fortement essoré, lavé avec 60 cc BF_4H , 50 cc alcool

50cc d'éther, puis séché 24 heures, sous pression réduite sulfurique. La solution de lavage alcoolique est très rouge, et perd peu à peu de l'azote en déposant des résines. Ceci correspond vraisemblablement au sel de diazonium non précipité.

Poids $C^6H^5.N^2.BF^4$: 28 g. (Théorie : 41g.2)

F = 83-4° (litt. 84°)

Rendement à partir de l'aniline : 67,5 %
(litt. : 63 %).

- décomposition - Le produit est placé dans l'appareil déjà décrit, l'absorption de BF^3 est assurée par deux absorbeurs contenant de la soude. Le ballon contenant $BF^4.N^2.C^6H^5$ est chauffé avec un bec au voisinage de la surface du solide, la réaction se déclenche et est maintenue vive par chauffage à l'aide d'un bain d'huile à 115°. La masse est elle-même à 120° et les vapeurs qui se dégagent, composées de $BF^3.N^2.C^6H^5F$ sont à 68-70°. La durée de décomposition est de 10 mn. Le fluorobenzène brut obtenu, est lavé à la soude à 10 %, à l'eau salée, puis séché sur SO^4Na^2 anhydre et distillé :

Poids C^6H^5F : 9g.2 E740 : 84° d_{46}^{16} : 1,0190

Rendement décomposition : 72 %
(litt. 100 % à partir de 16g.)

Rendement global : 52 %

L'absorption de BF^3 s'est révélée insuffisante, (il se dégagait encore des fumées blanches à la sortie des absorbeurs).

2ème Essai :

Nous avons opéré la diazotation de la même façon, mais en opérant sur des quantités supérieures de réactifs :

- <u>diazotation-</u>	aniline	:	116g	(116)
232cc	ClH conc. 38 % soit	:	105g.	(91)
90g.	NO^2Na en sol.	:	90g.	(86)
300cc	BF^4H à 40,5g./l	:	123g.	(110)

La température de diazotation oscillait entre 6-8°. Durée de la diazotation : 2heures,30. Le fluoroborate est précipité par 300cc BF^4H et lavé par 150cc d'alcool, 150cc d'éther.

Poids $C^6H^5.N^2.BF^4$: 186g

Rendement : 74v%

- décomposition -

La décomposition est amorcée/ précédemment, comme
mais le bain chauffant est retiré dès que la réaction a démarré.

L'absorption de BF_3 est réalisée par 185g. d'anisol répartis dans deux absorbeurs.

TABLEAU DES TEMPERATURES

<u>Heure</u>	<u>T.masse</u>	<u>T.vapeurs</u>	<u>Observations</u>
0 mn.	38°	23°	
20	38°	35°	
30	40°	25°	
45	40°	25° →	absorbeur I s'échauffe
50	35°	22°	
60	28°	19°	
L'opération est alors abandonnée la nuit et est de nouveau remise en route par chauffage avec un bain d'eau à 58°.			
0mn.	46°	40°	
15	41°	28°	
25	39°	25°	
35	40°	25° →	absorbeur I s'échauffe
55	42°	25° →	absorbeur II tiédir
1h, 05	41°	26°	
1h, 25	48°	31°	
2h	48°	30° →	absorbeur I se refroidit
2h, 15	50°	31°	
2h, 25	65°	42°	
2h, 35	75°	45°	
2h, 45	100°	84°	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ distille

Après 1h.25, le fluorobenzène est encore en majeure partie dans le ballon de décomposition. Le chauffage par bain d'huile à 110° est alors rétabli et maintenu jusqu'à ce que tout $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ distille. Celui-ci est alors purifié comme dans l'essai I.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$: 55g.

Rendement de décomposition 60 %

Rendement global 42 %

Absorption de BF_3 . L'anisol a absorbé 58g. de BF_3
(th. : 60,7g. dégagés).

L'anisol, chargé de BF_3 , est placé dans le ballon à distiller de l'appareil de décomposition. Les flacons absorbeurs sont garnis d'anisol frais et refroidis par de l'eau. Les différentes parties de l'appareil sont tarés. Le ballon est chauffé au bain d'huile pour libérer BF_3 .

TABEAU DES TEMPERATURES

heure	Bain	Masse	Vapeurs BF_3
0mn	68	52°	28°
15	80	58°	33°
30	93	74°	42°
40	100	82°	50°
55	134	101°	55°

Nous avons arrêté le chauffage quand l'anisol commençait à être entraîné. Sur les 58 g. de BF_3 mis en jeu, 6g. ne se sont pas dégagés, 47g des 51g. restant ayant été absorbés par l'anisol. Le premier absorbeur, contenant 40g. d'anisol, s'est saturé de BF_3 . Son niveau s'est élevé de 15% environ, la solution rouge, fumant à l'air, obtenue contenait 23 g. de BF_3 . Le rapport $\frac{\text{BF}_3}{\text{C}_6\text{H}_5\text{O.CH}_3} = 0,58$ alors que la formation du composé $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}_3$, BF_3 correspond à un rapport théorique de $\frac{68}{108} = 0,63$

3ème Essai.

<u>diazotation</u> -	aniline	:	116g	(116)
	230cc Cl_3CCH_3 .	:	104g	(91)
	NO_2Na en solution	:	90g	(86)
	300cc BF_3H à 400g./l	:	120g	(110)

Lavage avec 150cc BF_3H , 150cc alcool, 150cc éther
Poids $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$: 185g. Rendement : 72 %

- décomposition - voir essai IV

4ème Essai.

- diazotation - aniline : 128 g. (128)
 250cc ClH conc. : 112 g (100)
 NaNO_2 solide : 117 g (95)
 320cc BF_4H à 420g./l : 134 g (121)

Le nitrite de soude finement pulvérisé est additionné petit à petit à la solution de chlorhydrate d'aniline, énergiquement agitée. La température oscille entre 6-8°. La solution est filtrée et précipitée par la solution de BF_4H .

Lavage avec 150 cc alcool, 150cc d'éther
Poids $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$ 245g. Rendement 92 %

- décomposition -

Les deux fractions précédentes (essai III et IV) sont jointes et la décomposition est effectuée comme dans l'essai I, sur des portions de 40 à 45g. (appareil à balayage par l'azote).

TABLEAU DES TEMPERATURES

<u>Durée opération</u>	<u>Masse</u>		<u>Vapeurs</u>	
	Début	Fin	Début	Fin
40 mn	26°	108°	20°	85°
30	32°	115°	20°	85°
15	45°	128°	25°	85°
50	23°	130°	20°	33°
20	40°	120°	25°	88°
20	35°	125°	?	?
25	32°	130°	?	85
10	65°	120°	50°	85

L'absorption de BF_3 est assurée par 800g. de soude à 30 %.
 BF_3 absorbé : 120g. (soit : 80 %)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ est lavé avec 200cc soude à 20 %, 350cc eau salée décanté, séché et distillé.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ brut : 136g. $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ distillé : 127g.

Rendement et décomposition : 63,5 %
Rendement global : 51 %

II - FLUOROTOLUÈNE -

<u>Réactifs</u>	CH_3  NH_2	:	185g.	(185)
360cc	ClH 38%	:	160g.	(127)
140 g.	NaNO_2 dans 160cc eau	:	140g.	(120)
420cc	BF_3H à 400 g./l	:	168g.	(153)

La p.toluidine, fraîchement distillée (E748 :200°, F:45°) est finement broyée et introduite dans l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate est formé par chauffage, puis refroidissement.

La température est maintenue à 5°, durant la diazotation, qui dure 5 heures. Quand les 2/3 de la solution NaNO_2 sont employés, la solution de diazotation devient limpide et passe du rouge au rose. A la fin de la diazotation (suivie au papier iodoamidonné) la solution est presque incolore, elle est filtrée (séparation d'un peu de dérivés diazoaminés) et additionnée de la solution d'acide fluoroborique. Le mélange est maintenu 1/4 d'heure à 0°, puis 1/4 d'heure à température ordinaire. Le fluoborate de p. méthylphényldiazonium, rosâtre, est essoré, lavé avec 150cc alcool et 150cc d'éther, puis séché sous pression réduite sulfurique.

Poids $\text{BF}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$: 246g. F = 110° (litt. 110°)

Rendement: (à partir de la toluidine): 69% (litt. 67%)

- décomposition -

Le fluoborate est décomposé par portions de 50 g., comme dans les essais III et IV relatifs au fluorobenzène. La durée moyenne de la décomposition est de 20 mn. les températures moyennes de la masse étant de 30-40° au début et de 120° à la fin, et celles des vapeurs de 24° au début et de 114° à la fin. L'absorption de BF_3 est effectuée par de la soude.

Le fluorotoluène brut est lavé avec 100cc de soude à 20 %, 100 cc eau salée, décanté, séché sur SO_4Na_2 et distillé

<u>Poids</u>	CH_3  F brut	:	100 g.
"	CH_3  F purifié:	:	92g.

Rendement de décomposition : 71% (litt. 96% : 12g. → 6g)
Rendement global : 49 %;

E748 : 115 -6° (litt. E756 : 116°)

d_{4}^{15} : 1,0009 d_{4}^{20} : 0,998.

III - P. NITRO FLUOROBENZENE -1er ESSAI

- <u>diazotation</u> -	Réactifs	Pratique	(Théorique)
	O^2N  NH^2	: 94g.	(94)
200cc	ClH à 38,5 %	: 91g.	(50)
	$NaNO_2$ en sol.	: 60g.	(54,9)
180cc	BF^4H à 400g./l:	72g.	(60)

L'acide chlorhydrique est introduit lentement dans une suspension de p.nitraniline dans 100cc d'eau. La diazotation est effectuée en maintenant la température vers 5°, la masse étant agitée énergiquement. Durée : 2 heures 30. Après filtration de la solution de diazotation, la solution de BF^4H est ajoutée. Le mélange est abandonné 10 mn, tout en maintenant la réfrigération. Il se forme un précipité volumineux, rose, cristallisé. Après essorage, il est lavé avec 200cc d'alcool, 200cc d'éther et séché 48 heures sous pression réduite sulfurique.

Poids : 137g. Rendement : 90 % (litt.100% à partir de 10g.

F déc.: 150° env. (litt. : 153°).

- décomposition -

Elle est effectuée en utilisant l'appareillage à balayage par l'azote. L'absorption de BF^3 se fait par de l'anisol.

Le fluoborate de p.nitrophényldiazonium, finement pulvérisé est mélangé intimement avec trois fois son poids de sable de mer. Il est décomposé par portions de 60 g. de ce mélange. En chauffant le ballon avec un bec, la décomposition se produit brusquement et le BF^3 se dégage d'une façon tumultueuse (nécessité d'un absorbeur supplémentaire). Quand la décomposition est terminée (5 à 10 mn.), l'appareil est balayé 5 mn. avec un courant d'azote, puis il est ouvert et rempli à nouveau de 60 g. de mélange sable/fluoborate et une nouvelle opération identique est effectuée. Quand tout le sel de diazonium a été décomposé, la masse noirâtre restante est transvasée dans un ballon où elle est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau. Le p.fluoronitrobenzène commence à cristalliser au bout d'une demi-heure, en ajoutant quelques morceaux de glace dans les eaux d'entraînement (300cc). Celles-ci sont extraites à l'éther, la couche éthérée est décantée, séchée ; l'éther est éliminé au bain-marie à pression ordinaire, puis sous pression réduite. Le produit cristallise petit à petit. Il est maintenu sous pression réduite sulfurique, puis redistillé.

Fraichement distillé, il se présente sous forme de

longues aiguilles jaunes, qui se transforment ensuite en petits cristaux incolores.

F c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-] : 36 g. Rendement décomposition : 42 % (litt. 36%)

F : 24° (litt. 26°5)

E740 : 204° Rendement global : 37,5 %

2ème Essai.

L'opération est conduite de la même façon, mais on utilise BF4H purifié pour tenter d'augmenter le rendement.

- diazotation - 20 g. chlorhydrate de nitraniline
40cc ClH conc.
10g. NaNO2
30 cc BF4H à 40 %

Poids : O2N-C6H4-N2-BF4 26g.5 Rendement 98 %

- décomposition -

En une seule fois, sur le mélange avec le sable de mer. Purification identique.

O2N-C6H4-F 5g.5 Rendement : 35 %

Rendement global : 34,5 %

Il est inutile de purifier l'acide fluoroborique.

IV - FLUORANISOL -

- <u>diazotation</u> - <chem>H2N-C6H4-OCH3</chem>	:	<u>Pratique</u>	(Théorique)
ClH 38% 100cc	:	62g.	(62)
<chem>NaNO2</chem> dissous 86cc eau	:	45	(18)
<chem>BF4Na</chem> solution saturée	:	36	(34,5)
	:	65	(55)

L'anisidine, fraîchement distillée (E740 234°; F=57°5) est mise en suspension dans 130cc ClH conc., chauffée au bain marie. La solution est filtrée à chaud puis refroidie. Le chlorhydrate est essoré, lavé avec 50 cc d'eau et remis en suspension dans 100cc ClH. La diazotation, suivie au papier iodoamidonné, dure 3 heures 30, la température étant maintenue à 5°. La solution de diazotation de teinte violette est additionnée de la solution saturée de BF4Na. Il se forme un précipité jaune qui est maintenu à 0° pendant 30 minutes. Puis il est essoré, lavé en trois fois avec 100cc d'alcool (l'alcool est coloré en bleu foncé) puis avec 100cc d'éther, séché 48 heures sous pression réduite sulfurique.

F : 99° déc.: 108° CH3O-C6H4-N2-BF4 81g. Rendement : 73 %

- décomposition -

L'appareil ordinaire est utilisé, l'absorption de BF_3 étant effectuée par de la soude.

Le ballon contenant le fluoborate est chauffé avec un bain d'huile. Le produit fond d'abord à 100° , puis, en prolongeant le chauffage il mousse à 105° sans qu'il ne se dégage sensiblement de BF_3 (durée 25 minutes), vers 120° , le liquide rouge commence à dégager son BF_3 et à 130° tout le BF_3 s'est dégagé. Seules de petites quantités de p.fluoranol ont été entraînées. Le p.fluoranol est alors distillé et passe à 145° . Il reste dans le ballon un résidu phénolique (6g.).

Le fluoranol est lavé énergiquement avec de la soude à 10 %, puis par l'eau ; il est décanté, séché sur Cl_2Ca et distillé.

E745 : 145°

Poids de $\text{CH}_3\text{O}-\langle \rangle\text{F}$: 27g. Rendement : 63 %

Rendement global : 46 % (litt. 45 %)

V - FLUOROPHENETOL.

$\text{ClH}, \text{H}^2\text{N}-\langle \rangle\text{OC}^2\text{H}_5$	:	108	:	(108)
ClHcc 38% 100cc	:	45	:	(23)
Na_2Na	:	46	:	(43)
BF_4Na en sol. saturée	:	100	:	(70)

La phénétidine fraîchement distillée (E745 = 247°) est coulée goutte à goutte dans 100cc ClH concentré. Le chlorhydrate formé est essoré et séché. 108g. de chlorhydrate sont mis en suspension dans 100cc ClH et la diazotation est effectuée, la température étant maintenue à 5° . Durée 4 heures

La solution de diazotation est filtrée et additionnée de la solution saturée de BF_4Na , un précipité jaune se forme il est essoré, lavé à l'alcool et à l'éther.

$\text{C}^2\text{H}_5-\text{O}-\langle \rangle\text{N}^2.\text{BF}_4$ 100g. Rendement : 68 % (litt. 74%)

F : 85° déc. : 114° .

La décomposition se déroule de la même façon que précédemment. La fusion a lieu à 85° , le moussage à 115° et le dégagement de BF_3 vers 140° . Le fluorophénétol est lavé à la soude, à l'eau, décanté, séché et distillé

$\text{F}-\langle \rangle\text{O}-\text{C}^2\text{H}_5$ $E_{18} = 71^\circ$ Poids : 34 g.

Rendement : 57 % (litt. : 50 %)

Rendement global : 39 % (litt. 39 et 43 %)

B) TRAITEMENT DES CORPSES DEJA FLUORES

I - SULFONATION DU FLUOROBENZENE -

a) p.Fluorobenzènesulfonate de sodium.

Réactifs

	<u>Pratique</u>	(Théorique)
oléum à 6 % 	48 g	(48)
	200 g	(49g.SO ⁴ H ²)

Le fluorobenzène contenu dans une burette est versé goutte à goutte dans l'oléum disposé dans un ballon de 200cc agité à la main. On attend avant chaque introduction que le fluorobenzène soit dissous. Au bout de 20 mn., l'opération est terminée.

Le mélange est coulé dans 500cc d'une solution aqueuse glacée saturée de chlorure de sodium. Il précipite des cristaux blancs nacrés, de forme feuilletée. Le sulfonate est filtré, lavé avec une solution saturée de chlorure de sodium, essoré et séché à l'étuve à 70°. Le sulfonate retient un peu de ClNa, car il n'est pas totalement soluble dans l'alcool absolu.

Poids brut 102g.

(Théorie 99g.)

b) Formation de sulfone.

30 g. de sel sont extraits avec 50cc d'éther chaud, puis l'éther est évaporé et le résidu est recristallisé dans la ligroïne (70-110°) Poids 1g. F = 100° (pour celle résultant de la condensation de F  SO²Cl sur F, F = 101°).

c) Chlorure de p.fluorobenzènesulfonyle



<u>Réactifs</u>		66g.	(66)
	PCl ₅	80g.	(35).

Le mélange des deux corps finement broyés est chauffé pendant une demi-heure au bain-marie.

Le mélange a demi-fondu est versé dans 600g. de glace. On agite bien pour dissoudre l'oxychlorure, essore, sèche sous pression réduite sulfurique.

$\text{F} \text{---} \text{SO}_2\text{Cl}$: 60 g. Rendement : 92 %

F : 36° (litt. 36°)

d) P. FLUOROBENZENESULFONAMIDE



Réactifs $\text{F} \text{---} \text{SO}_2\text{Cl}$: 1g. (1)
 $\text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2$: 10g. (0g.5)

Le mélange des deux corps finement broyés est chauffé dans une petite capsule de 20cc à l'aide d'une petite flamme jusqu'à disparition de l'odeur de sulfochlorure. Après refroidissement, la masse est reprise avec 10cc d'eau glacée on filtre, lave avec 5cc d'eau glacé et la sulfonamide est dissoute dans le moins d'alcool possible et précipitée par addition d'eau chaude jusqu'à trouble persistant.

F = 123° (litt. 123°).

II - NITRATION DU FLUOROBENZENE -

1er Essai (préliminaire)

$\text{F} \text{---}$ 10g.
 mélange nitrant 22cc NO^3H d 1,52
 8cc " d 1,40

Le fluorobenzène est coulé progressivement à l'aide d'une burette, dans le mélange nitrant, refroidi extérieurement par un mélange glace/sel. L'addition de $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ dure 20mn. Le mélange est coulé dans 400g. de glace. Un produit jaune cristallise en paillettes luisantes. Après repos d'une nuit à 0°, les cristaux sont essorés et séchés en portant le produit à 80° jusqu'à limpidité. Le dérivé nitré est refroidi et mis à cristalliser au mélange réfrigérant F : 18°5 - 19°.

2ème Essai.

1°) nitration

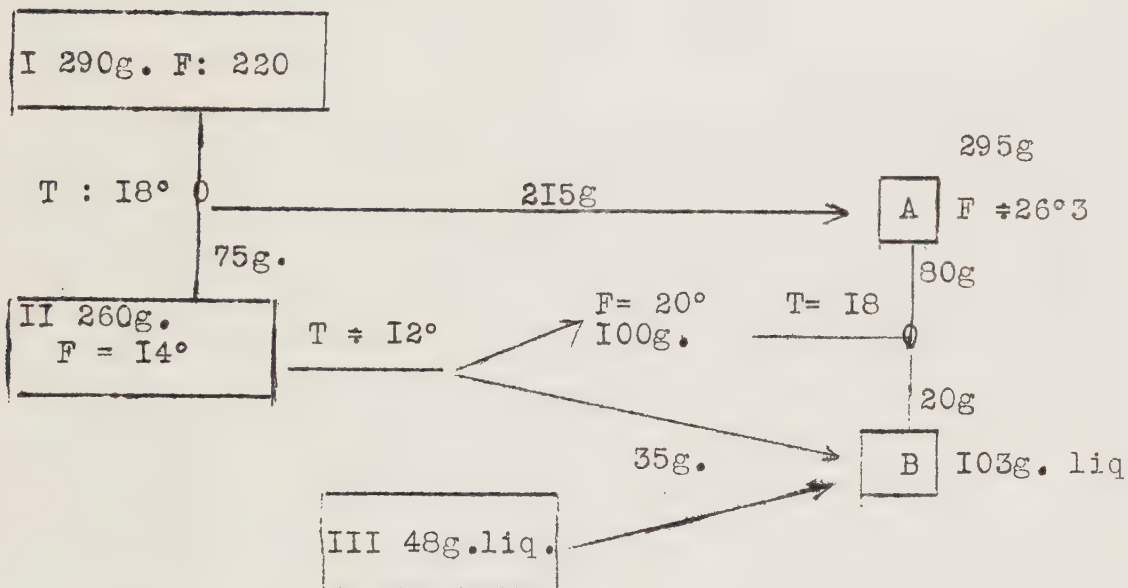
	<u>Pratique</u>	<u>Théorique</u>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	288g.	(288g. : 3 moles)
NO^3H	660cc d: 1,52	(189g.)
	240cc d : 1,40	

et maintenue 2 heures à 12°, elle fournit 100g. de cristaux de F = 20° auxquels on fait subir le même traitement qui permet de récupérer 80g. de dérivé para.

Poids de dérivé para (A) : 295g., soit 65 %

Il reste 103g. de liquide , riche en dérivé ortho (B)

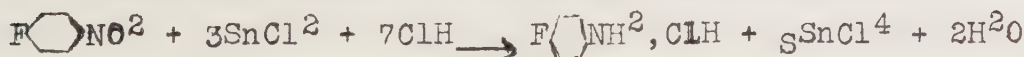
Le tableau suivant résume les cristallisations.



III - REDUCTION DE P. NITROFLUOROBENZENE -

a) p.Fluorahiline

1°) Réduction par SnCl₂ en milieu chlorhydrique



Réactifs.	$\text{F-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	: 28g.	(28)
	SnCl_2	: 115g.	(113)
	150cc ClH à 38%	: 68g.	(51)

SnCl_2 et le dérivé nitré sont mélangés et finement broyés puis goutte à goutte ClH est ajouté. La masse, agitée à la main se liquéfie peu à peu. Au bout d'une heure l'addition est terminée. Le mélange est alors maintenu 1 heure au bain-marie, tout en maintenant l'agitation. Après refroidissement, une solution aqueuse est ajoutée jusqu'à réaction basique et le mélange est entraîné à la vapeur d'eau.

.../...

Le distillat (300cc) est extrait avec 80cc d'éther. Après décantation, séchage, élimination de l'éther, la fluoraniline est distillée.

$\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{NH}_2$: 12g. E740 185°

Rendement 55 % (litt. 70 % de 10 g.)

2°) Réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique.



Réactifs : $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{NO}_2$ 47g.5 (47,5)
 Sn 118g. (118)
 200cc ClH 38% 90g. (89,5)

L'acide et le dérivé nitré sont placés dans un ballon à 2 tubulures, surmonté d'un réfrigérant à reflux. Un thermomètre mesure la température, le ballon est refroidi extérieurement par un courant d'eau. L'étain est introduit grain par grain en 2h.30. La température s'établit vers 25°, le dérivé nitré se liquéfiant peu à peu. Quand l'agitation est arrêtée, il se développe une coloration orange (formation de dérivé azoïque) qui disparaît par une nouvelle agitation. Au bout d'une heure quelques mousses se produisent, puis font place à des grumeaux après 2 h. Finalement quand tout l'étain a été introduit, le ballon est maintenu à 40° pendant encore deux heures. Il ne reste alors en suspension que quelques impuretés brunes, l'odeur de dérivé nitré a disparu et le liquide est soluble dans l'eau, en milieu acide. Le mélange réactionnel est alors introduit dans un ballon à long col de 2 litres et traité par la soude ; l'oxyde et l'hydroxyde d'étain noirâtre précipitent. La solution est entraînée à la vapeur d'eau, le distillat est extrait par 50cc C_6H_6 , décanté, séché et distillé.

Temp.	Poids	Produits
< 90°		C_6H_6
90-180°	2g.	
180-190°	25g.	$\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{NH}_2$
résidu	5g.	

Rendement de réduction 67,5 % (litt. 67 %)

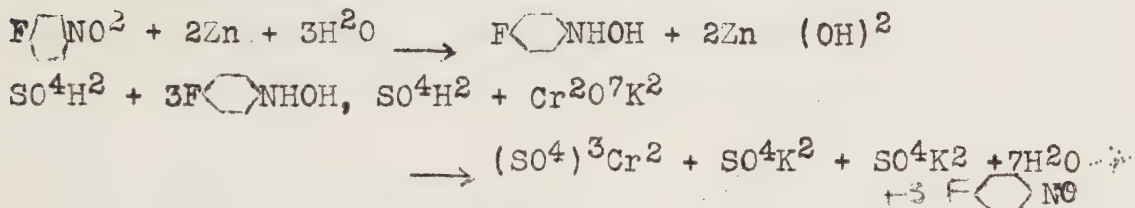
La fluoraniline est redistillée E740 : 185°

$\text{F} \langle \text{NH}^2 \rangle$	30 g.	(30)
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ anhydre	12 g.	(0)
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	45 g.	(0)
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	30 g.	(27)

L'acétate de sodium anhydre finement broyé est additionné de l'acide acétique, de la fluoraniline puis, petit à petit, des 30g. d'anhydride. Le mélange réactionnel, maintenu à température ordinaire par un courant d'eau, est ensuite coulé dans 200cc d'eau glacée. La p.fluoracétanilide est recristallisée avec 1000cc d'eau, puis essorée et séchée à l'étuve à 80°. Ce sont des paillettes blanches fondant à 152°.

$\text{F} \langle \text{NH-CO-CH}_3 \rangle$: 43g. Rendement 98 %

b) P.Fluoronitrosobenzène



1°) Cas du nitrosobenzène.

30g. de nitrobenzène fraîchement distillés sont introduits dans une solution de 15g. NH_4Cl dans 750g. d'eau. La suspension obtenue, placée dans un ballon à 2 tubulures surmonté d'un réfrigérant à reflux et refroidi extérieurement, de telle sorte que la température ne dépasse pas 30° est additionnée progressivement, en 2 heures, de 240g. de zinc en poudre. La liqueur est alors débarrassée de l'hydroxyde de zinc par essorage et refroidie vers 0°. Elle est alors versée dans une solution de 24g. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}^2$ dans 1000g d'eau. Une coloration brune apparaît et un précipité verdâtre se sépare, il est isolé puis purifié par entraînement à la vapeur (volume du distillat 60cc).

$\text{NO} \langle \rangle \text{F} = 68^\circ$ Poids 17g Rendement 67 %

2°) Cas du p.fluoronitrosobenzène

La même opération est effectuée avec 30 g. de p.fluoronitrosobenzène.

$\text{F} \langle \text{NO} \rangle$; F : 39° (litt.39-40°) Poids 10g. Rendement 39 %

Composé incolore, devenant vert par fusion. Extrêmement volatil (quelques grammes disposés sur assiette poreuse se volatiliseront au bout de 4 heures).

IV - BROMURATION DU FLUOROBENZENE -

<u>1er Essai.</u>	C^6H^5F	60g	
	Br^2	110g	(th : 100g.) excès
	Fe	3g	

L'appareil classique est utilisé : ballon à 2 tubulures, ampoule à brome, réfrigérant ascendant à 6 boules, absorbeurs de BrH .

Le ballon et les absorbeurs sont tarés.

Le fer et le fluorobenzène sont placés dans le ballon, le brome est coulé goutte à goutte. La température monte de 24 à 35°. L'air est chassé, BrH se dégage et est absorbé par de l'eau. Le brome coule à une vitesse telle que la réaction ne soit pas trop violente. La température se maintient entre 30 et 35°. Tout le brome étant ajouté le mélange réactionnel est abandonné une nuit, puis chauffé au bain-marie, jusqu'à cessation du dégagement de BrH (durée : 20 mn).

Le fluorobenzène bromé est coulé, après refroidissement dans 500cc d'eau, puis il est décanté, séché sur $SO_4 Na^2$ et distillé.

<u>Temp.</u>	<u>Poids</u>	<u>Produits</u>
90°	2 g.	C^6H^5F
90° - 135°	0	
135 - 160°	86g.	Br  F
160°	18g.	

Rendement en produit brut 81.5 %

La fraction 135-160° est redistillée entre 144-152° puis de nouveau entre 149 et 151°.

F  Br : 78g. Rendement : 71 %

Le récipient de réaction avait augmenté de 48g. (th. 50) et les absorbeurs de 58g. (th : 110-48 = 52g. de Br^2 non absorbés correspondent à 63g. BrH).

2ème Essai

Les conditions opératoires restent les mêmes

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 96g.
 Br_2 155g. (th : I60) défaut.
 $\text{F.C}_6\text{H}_4\text{Br}$ brut 170g.

distillation.

Temp.	Poids	Temp.	Poids	Temp.	Poids
I40°	10g.	I50	10g.	I50	5g
I40-I60	154g.	I50-I55	I40	I50-I51	I35g.
résidu	6g.	résidu	2g.		

Rendement après purification : 77 %

V - CHLORURATION DU P. FLUOROTOLUENE - :Chlorure de p.fluorobenzyle.



37g. de $\text{F.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ sont placés dans un petit ballon à 2 tubulures de 125cc chauffé au bain d'air. Une des tubulures contient un thermomètre, l'autre permet l'arrivée du chlore provenant d'une bombe et desséché ensuite par barbotage dans l'acide sulfurique. Le tube d'arrivée du chlore est placé au niveau du liquide. L'acide chlorhydrique dégagé est recueilli dans une lessive alcaline à 20% de soude. Un réfrigérant à 6 boules assure le reflux du produit à chlorer, maintenu en constante ébullition. L'opération est effectuée dans les conditions maxima d'éclairage.

La vitesse d'arrivée du chlore est réglée de telle sorte que tout le chlore soit absorbé. La température du mélange s'élève peu à peu. La chloruration est considérée comme terminée au bout de 3 heures. 30.

Le ballon a augmenté de 10g.5 (théorie 11g.5) et l'absorbé de 14g. (th. 12g.)

Le tableau suivant indique les variations de température au cours de la chloruration.

.../...

Temps	Températures		ClH dégagé	Cl ₂ absorbé
	liq.	vapeur		
0	117°			
10	120°			
20	125°			
30	128°			
55	137°			
1h, 10	142°			
1h, 20	149°		7g.5	
1h, 35	155°			
1h, 55	157°	145°5	9g.	5g,5
2h, 20		148°5		
2h, 30		151°		
2h, 50		156°		
3h, 20	164°	159°	12g.5	10g.5

Le mélange chloré, après refroidissement est lavé avec une lessive alcaline à 10 %, puis avec de l'eau. Il est alors décanté, séché et distillé sous vide.

Mélange chloré 49g. $d_4^{10} = 1,204$
P = 24 mm

1°) 80° 8g. $F.C^6H^4CH^3$
80-92° 35g. $F.C^6H^4CH^2Cl$ brut $d_4^{20} = 1,226$ (rendem. 73%)
92° 5g. prod. polychlorés

2°) 83° 2g.
83-88° 26g. $F.C^6H^4CH^2Cl$ $d_4^{20} = 1,226$ (rendement 54 %)
88° 6g.

Finalement $E_{24} = 84-85°$ $d_4^{20} = 1,2257$

$n_D^{20} = 1,5144$ R M calculée : 34,56
" trouvée : 35,17

(litt. $E_{20} = 76°$ $E_{15} = 69-70°$).

Dosage du chlore.

300 mg de $F.C^6H^4.CH^2Cl$ sont chauffés une heure à reflux avec 20cc de NaOH alcoolique N/5. La soude en excès est titrée en retour par SO^4H^2 N/10; essai témoin: SO^4H^2 N/10 r. (1,008) : 38,6cc.

essai 1 $\text{SO}_4\text{H}^2\text{N}/10$ f. (1,008): 14,3 Prise 0g.3529
 " 2 " " : 4,2 " 0g.4980
 Cl % : 24,64 et 24,70 (théorie : 24,56).

VI - OXYDATION DU P. FLUOROTOLUENE -

a) Acide p.fluorobenzoïque.



Réactifs. $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_3$: 4(g. (32g.) excès

MnO_4^{2-} : 100g. (100g.)

La solution de 100g. de permanganate dans 2000cc d'eau est chauffée à l'ébullition avec le fluorotoluène dans un ballon muni d'un fort réfrigérant ascendant. L'ébullition est maintenue 6 heures, un abondant précipité brun se forme. Le réfrigérant est renversé et le fluorotoluène en excès est recueilli (13g.) dans l'eau de distillation. La liqueur mère est débarrassée du peroxyde de manganèse par essorage. La liqueur limpide et incolore obtenue est acidifiée par SO_4H^2 jusqu'à précipitation complète. L'acide p.fluorobenzoïque est recueilli, essoré et purifié par recristallisation dans 100cc d'eau chaude.

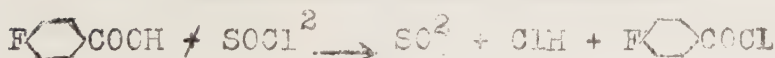
Poids $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOH}$
 29g.

F : 183°

Rendement : 84 %

(litt. : 60 %, sous la I/2 de $\text{F} \text{---} \text{CH}_3$ est attaqué).

b) Chlorure de p.fluorobenzoylo



Réactifs. $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COCH}_3$: 29g.

SOCl_2 : 80cc (th : 25g.)

30g. d'acide benzoïque, séchés à l'étuve, sont additionnés de 80cc SOCl_2 et chauffés au bain-marie à 80° (sous la hotte), SO_2 et CH_3H se dégagent. Au bout d'une demi-heure, le SOCl_2 en excès est distillé au bain-marie en poussant aussi loin que possible, puis $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COCl}$ est alors distillé par chauffage sur toile métallique.

E745 138-139°

Poids 27g. Rendement 71 %

Le SOCl_2 recueilli est redistillé pour un nouvel usage.

c) Fluorobenzophénones1°) Monofluorobenzophénone

Réactifs ; $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COCl}$: 8g. (8g. soit 1/20 mole).

C_6H_6 : 24cc (th.: 3,9)
 AlCl_3 : 10g. (th.: 6,7)

Le chlorure de benzoyle et le benzène sont additionnés en 10 mn. environ de AlCl_3 et le mélange est chauffé à reflux. La solution devient brun-foncé. ClH se dégage pendant 3 heures.

Le benzène en excès est ensuite distillé et le résidu encore chaud est versé dans un ballon contenant 60cc d'eau et 60g. de glace, puis le mélange est additionné de 2cc de ClH concentré, et on fait passer un courant de vapeur pendant 20 mn. Le produit non entraîné est extrait à l'éther, la solution étherée est agitée avec une solution de soude ; l'éther, après séchage, est évaporé et le résidu recristallisé dans la ligroïne (40°-70°).

Poids : 4g.8 F = 48°5

Rendement de $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO}^2\text{Cl}$: 48 %

2°) Difluorobenzophénone

$\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COCl}$ 15g.9 (1/10mole)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 20g. (th : 9,6)

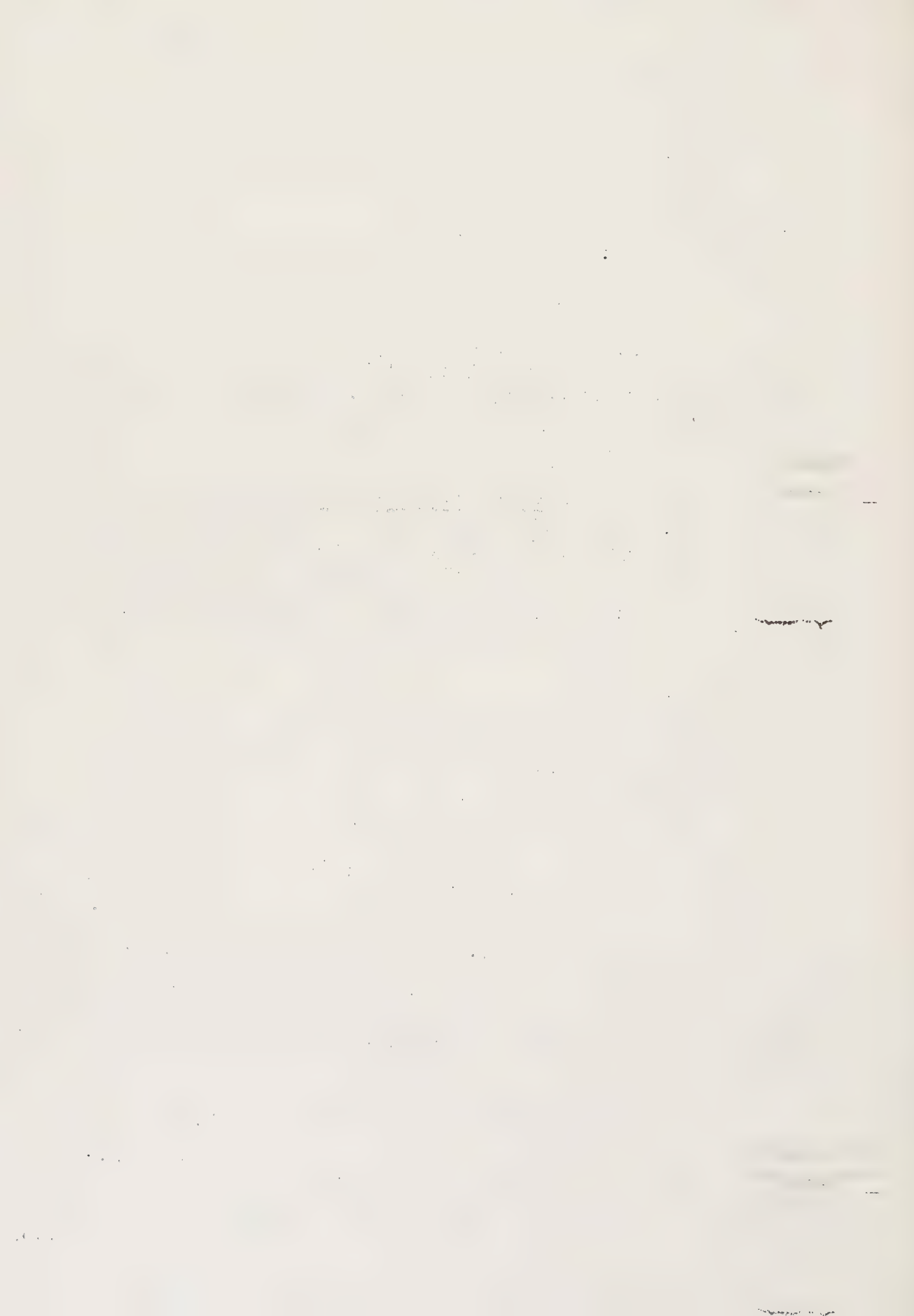
AlCl_3 25g. (th : 13,4)

Le mélange est éclairé par une forte lampe pour catalyser la réaction. Il est maintenu 24 heures à reflux pour que tout ClH se dégage. La solution qui devient brun foncé est traitée comme précédemment. L'acide benzoïque provenant de la décomposition de $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COCl}$, en excès est livré par l'entraînement à la vapeur.

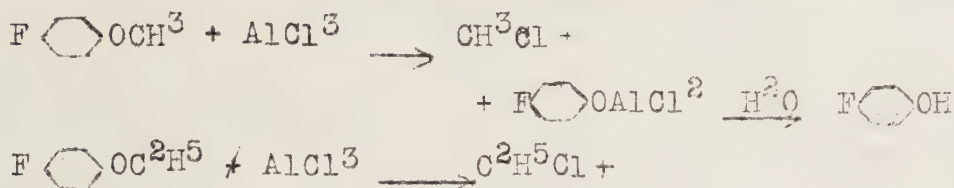
Le résidu final est recristallisé dans l'éther de pétrole de chaud à froid.

Poids : 6g. F = 108° (litt.108°).

Rendement de $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2 \text{---} \text{COCl}$ = 28 % (litt.: 52 %).



VII - SAPONIFICATION DES ETHERS-OXYDES DU P.FLUOROPHÉNOL.



Réactifs.

$\text{F} \text{ (benzene ring) } \text{OCH}^3$	27g.	(27)	$\text{F} \text{ (benzene ring) } \text{OC}^2\text{H}_5$	34g.	(34)
AlCl_3	40g.	(28,5)	AlCl_3	43g.	(32)

Le chlorure d'aluminium finement pulvérisé est introduit petit à petit dans l'éther-oxyde contenu dans un ballon à fond rond de 100cc, refroidi par un courant d'eau. Il se produit une vive effervescence, le chlorure de méthyle ou d'éthyle se dégage. Quand tout AlCl_3 est ajouté, on arrête le refroidissement, fait tiédier puis on chauffe 1 heure au bain-marie, en adaptant au petit ballon, un long tube faisant office de réfrigérant à reflux, puis on chauffe sur bain d'huile à 130° , pendant 3 heures. Le mélange est coulé après refroidissement dans 40cc de ClH concentré + 100g. de glace, puis le phénol est remis en solution à l'aide de soude et l'excès de l'éther-oxyde est entraîné à la vapeur d'eau. La solution restante est acidifiée par ClH puis extraite avec 100cc d'éther. Après décantation, séchage et évaporation de l'éther, le fluorophénol est distillé sous vide.

$E_{18} : 89^\circ$; $E_{22} : 94^\circ$

1°) à partir de $\text{F} \text{ (benzene ring) } \text{OCH}^3$ (27g.)
 $\text{F} \text{ (benzene ring) } \text{OCH}^3$ récupéré : 7 g. $\text{F} \text{ (benzene ring) } \text{OH}$ 16g. Rendement: 68 %
 après récup: 90 %
 (littérat.: 80 %)

2°) à partir de $\text{F} \text{ (benzene ring) } \text{OC}^2\text{H}_5$ (34g.)
 $\text{F} \text{ (benzene ring) } \text{OC}^2\text{H}_5$ récupéré : 9g. $\text{F} \text{ (benzene ring) } \text{OH} \rightarrow$ 17g. Rendement: 63 %
 après récup: 85 %
 (littérat.: 74 %)

$F = 28^\circ$. Le produit est séché fortement sous pression réduite sulfurique. Après 3 jours $F = 46^\circ$

Dans les deux cas, il reste un résidu phénolique d'environ 5 g. après la distillation du fluorophénol.

B I B L I O G R A P H I E

=====

Balz et Schiemann	Ber	<u>60</u>	II86	(1927)
Benett, Brokes, Glasstone	J.chem. Soc.	<u>1935</u>	182I	
Benett, Jones	J.chem. Soc.	<u>1935</u>	1815	
Bergmann, Hoffman, Meyer	J.prakt ch.	<u>135</u>	245	(1932)
Berzélius	Pogg. Ann. (2)	<u>113</u>		(1824)
Berzélius	Ann.	<u>58</u>	503	(1843)
Berzélius	Ann.	<u>59</u>	644	(1843)
Bigelow et Calfee	J.Am. ch. Soc.	<u>59</u>	2072	(1937)
Bigelow, Cook, Pearson	J.Am. ch. Soc.	<u>55</u>	4614	(1933)
Bigelow, Pearson	J.Am. ch. Soc.	<u>56</u>	2773	(1934)
Bird et Ingold				
Booth et Bixby	Ind. Eng.	<u>24</u>	637	(1932)
Booth et Bozarth	J. Am. ch. Soc.	<u>54</u>	328	(1932)
Booth, Mong, Burchfield	Ind. Eng.	<u>24</u>	328	(1932)
Booth, Swinehart	J. Am. ch. Soc.	<u>54</u>	475I	(1932)
Booth, Elsey, Burchfield	J. Am. ch. Soc.	<u>57</u>	2066	(1935)
Chabrié	Comptes Rendus	<u>110</u>	279	(1890)
Chabrié	Comptes Rendus	<u>110</u>	1203	(1890)
Chabrié	Comptes Rendus	<u>111</u>	747	(1890)
Chabrié	Bul. (3)	<u>7</u>	24	(1892)
Cohen	J. chem. Soc.	<u>99</u>	1062	(1911)
Daun, Hambly, Paul, Semmons	J. chem. Soc.	<u>1933</u>	15	
Degiorgi et Zappi	Bul. (5)	<u>4</u>	1636	(1937)
Desreux	Bul. Acad. Belg.	<u>43</u>	457	(1934) C34 II 3515
Desreux	" " "	<u>44</u>	1	(1935) C35 I 2520
Dimroth et Bockemüller	Ber	<u>64</u>	516	(1931)
Dimroth et Bockemüller	Ann.	<u>506</u>	20	(1933)
Dunlop et Gardner	J. Am. ch. Soc.	<u>55</u>	1665	(1933)
Le Fèvre et Turner	J. chem. Soc.	<u>1930</u>	1153	
Fichter, Rosenzweig	Helv. C.A.	<u>16</u>	1154	(1933)
Fischer et Thiele	Z. an. chem.	<u>67</u>	304	(1910)
Fredenhagen et Cadenbach	Z. phys. chem. A	<u>146</u>	245	(1930)
Fredenhagen et Cadenbach	Ber	<u>67</u>	928	(1934)
Frémy	Ann.	<u>92</u>	247	(1854)
Friswell et Green	J. chem. Soc.	<u>47</u>	917	(1885)
Fosdick et Campagne	J. Am. Ch. Soc.	<u>63</u>	974	(1941)
Fowler et Collab	Ind. Eng.	<u>39</u>	29 2375	(1947)
Gottlieb	J. Am. ch. Soc.	<u>53</u>	532	(1936)
Griess	Ber.	<u>18</u>	960	(1885)
Griess	Ann.	<u>117</u>	1	(1861)
Hantzsch et Vock	Ber.	<u>36</u>	2059	(1903)
Henne et Ladd	J. Am. ch. Soc.	<u>58</u>	402	(1936)
Henne et Hubbard	J. Am. ch. Soc.	<u>58</u>	404	(1936)
Henne, Locke et Brode	J. Am. ch. Soc.	<u>53</u>	1726	(1934)
Henne, Midgley	J. Am. ch. Soc.	<u>58</u>	884	(1936)
Henne	J. Am. ch. Soc.	<u>60</u>	1569	(1938)
Henne et Midgley	Ind. Eng.	<u>22</u>	542	(1930)

Henne et Renoll	J. Am.ch. Soc.	<u>59</u>	2434	(1937)
Henne et Renoll	J. Am.ch. Soc.	<u>58</u>	887	(1936)
Hodgson et Nixon	J. chem.Soc.	<u>1930</u>	1870	
Holleman	Rec.tr.ch.P.B.	<u>23</u>	261	(1904)
Holleman	Rec.tr.ch.P.B.	<u>24</u>	28	(1905)
Holleman	Rec.tr.ch.P.B.	<u>24</u>	140	(1905)
Holleman	Rec.tr.ch.P.B.	<u>25</u>	332	(1906)
Holleman et Beckmann	Rec.tr.ch.P.B.	<u>23</u>	225 à 238	(1904)
Holleman et Slothouwer	Rec.tr.ch.P.B.	<u>27</u>	120	(1908)
Holleman et Slothouwer	Rec.tr.ch.P.B.	<u>33</u>	325	(1914)
Van Hove	Bl Ac.Roy.Belge (5)	<u>12</u>	826	(1926)
			C 27	I 885
Humiston	J.Phys.chem.	<u>23</u>	573	(1919)
Klatt	Z.an.ch.	<u>222</u>	225	(1935)
Kleiderer et Adams	J.Am. chem. Soc.	<u>53</u>	1575	(1931)
Koopal	Rec.tr.P.B.	<u>34</u>	115-78	(1918)
Lange et Muller	Ber.	<u>63</u>	1058	(1930)
Lange et Askitopoulos	Z.an.ch.	<u>223</u>	369	(1935)
Lenz	Ber.	<u>10</u>	1135	(1877)
Lenz	Ber.	<u>12</u>	580	(1879)
Moissan	Comptes rendus	<u>102, 202, 206, 600</u>		(1886)
Moissan	Comptes rendus	<u>103</u>	1543	(1888)
Moissan	Comptes rendus	<u>107</u>	115, 260, 992	(1888)
Moissan	Comptes rendus	<u>108</u>	352	(1889)
Moissan	Comptes rendus	<u>110</u>	276	(1890)
Moissan	Comptes rendus	<u>110</u>	952	(1890)
Moissan et Chavannes	Comptes rendus	<u>140</u>	409	(1905)
Meslans	Comptes rendus	<u>110</u>	717	(1890)
Meslans	Ann. chimie	<u>7</u>	94	(1826)
Meslans et Moissan	Jahresber.Fortschrift.chem.		931	(1888)
Moles et Batuecas	J.chim.phys.	<u>17</u>	541	
Monypny, Russel	J.chem.Soc.	<u>1929</u>	2437	
Nesmejanov et Kanh	Ber.	<u>67</u>	370	(1937)
Organic Synthèses (Flood)		<u>13</u>	52	(1933)
Paterno et Oliveri	Gazz.	<u>12</u>	83,85	(1882)
Paterno et Oliveri	Gazz.	<u>13</u>	533	(1883)
Ray, Goswami et Ray	J.Indian Ch.Soc.	<u>12 93</u>	(1935) C 35	II 684
Ray et Ray	Nature	<u>132 173</u>	(1933) C 34	I 1021
Ray et Ray	Nature	<u>132 749</u>	(1933) C 34	II 3373
Rinkes	Chemical Weekblad	<u>9</u>	778 C 12	II 1441
Rinkes	Chemical Weekblad	<u>11</u>	955 C 14	II 1432
Rinkes	Chemical Weekblad	<u>11</u>	360 C 14	I 2036
Rinkes	Chemical Weekblad	<u>11</u>	1062 C 15	I 251
Rinkes	Chemical Weekblad	<u>16</u>	206 (1919)	C 19
			I	821
Ruff	Z. an. chem.	<u>98</u>	27	(1907)
Ruff et Bretschneider	Z. an. chem.	<u>217</u>	1	(1934)
Ruff et Bretschneider	Z. an. chem.	<u>217</u>	19	(1934)
Ruff et Keim	Z.an. chem.	<u>192</u>	249	(1930)
Ruff et Keim	Z. an. chem.	<u>201</u>	245	(1931)
Ruff et Miltschitzky	Z. an. chem.	<u>221</u>	145	(1934)
Schiemann	Chem. Ztg	<u>52</u>	754	(1928)
Schiemann et Bolstad	Ber.	<u>61</u>	1403	(1928)

Schiemann		Ber. <u>62</u>	1794	(1929)
Schiemann		Ber. <u>62</u>	1805	(1929)
Schiemann et Pillarsky		Ber. <u>62</u>	3035	(1929)
Schiemann Gueffroy, Winkelmüller		Ann. <u>487</u>	270	(1931)
Schiemann et Roselius		Ber. <u>64</u>	1332	(1931)
Schiemann et Pillarsky		Ber. <u>64</u>	1340	(1931)
Schiemann et Kühne	Z. phys. chem.	A. <u>156</u>	397	(1931)
Schiemann et Roselius		Ber. <u>65</u>	737	(1932)
Schiemann		Ber. <u>65</u>	1435	(1932)
Schiemann		Ber. <u>65</u>	1439	(1932)
Schiemann Winkelmüller	J. prakt. Ch.	<u>135</u>	101	(1932)
Schiemann		Ber. <u>66</u>	727, II 79	(1933)
Schiemann	J. prakt. ch.	<u>140</u>	97	(1934)
Schiemann Winkelmüller, Baessler, Ley J. prakt.		<u>143</u>	18	(1935)
Schmidt et Gohren	J. prakt. Ch.	<u>109</u>	304	(1870)
Schumb et Gamble	J. Am. chem. Soc.	<u>52</u>	4302	(1930)
Schwochten		Ber. <u>65</u>	1605	(1932)
Simons et Block	J. Am. chem. Soc.	<u>59</u>	1407	(1937)
Simons et Block	J. Am. chem. Soc.	<u>61</u>	2962	(1939)
Suter	J. Am. chem. Soc.	<u>61</u>	2556	(1939)
Suter, Elmer, Lawson, Perrin	J. Am. chem. Soc.	<u>61</u>	161	(1939)
Swarts	Bul. Acad. Belg. (3)	<u>24</u>	309	(1893)
Swarts	Bul. Acad. Belg. (3)	<u>26</u>	102	(1893)
Swarts	Bul. Acad. Belg.	<u>1896</u>	375	
Swarts	Bul. Acad. Belg.	<u>1900</u>	414	
Swarts	Bul. Acad. Belg.	<u>1902</u>	731	
Swarts	Bul. Acad. Belg.	<u>1904</u>	955	
Swarts	Bul. Acad. Belg.	<u>1911</u>	242	
Swarts	Bul. Acad. Belg.	<u>1914</u>	7	
Swarts	Bul. Acad. Belg.	<u>1930</u>	389, 399	
Swarts	Bul. Acad. Belg. (5)	<u>7</u>	438	(1921)
Swarts	Bul. Acad. Belg. (5)	<u>8</u>	231-70	(1922)
Swarts	Bul. Acad. Belg. (5)	<u>9</u>	346	(1923)
Swarts	Bul. Acad. Belg. (5)	<u>13</u>	679-721	(1926)
Swarts	Bul. Acad. Belg. (5)	<u>17</u>	27	(1931)
Swarts	Mém. Acad. Roy. Belge	<u>61</u>	1	(1901)
Swarts	Bul.	(4) <u>35</u>	107	(1919)
Swarts	Bul. Acad. Belg.	<u>42</u>	102	(1933)
Swarts	Bul. Acad. Belg.	<u>44</u>	296	(1935)
Swarts	Rec. tr. chim. P.B.	<u>35</u>	131	(1915)
Swarts	J. chim. Phys.	<u>17</u>	3	(1921)
Swarts	J. chim. Phys.	<u>20</u>	30	(1923)
Swarts	Comptes rendus	<u>197</u>	1231	(1935)
Swarts	Rec. tr. chim. P.B.	<u>35</u>	50-39	(1912)
Swarts	Rec. tr. chim. P.B.	<u>38</u>	265	(1913)
Swarts	Rec. tr. chim. P.B.	<u>53</u>	272	(1914)
Swarts	Chemisches Zentral Blatt		1891 II	804
Valentiner et Schwartz	Z. f. ang. Ch.	<u>12</u>	II 58	(1899)
Wallach et Heusler	Ann.	<u>235</u>	255	(1836)
Wallach et Heusler	Ann.	<u>243</u>	219	(1888)

9 Weinland et Stolle Ann. 328 123 (1903)

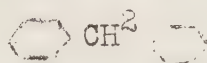
BIBLIOGRAPHIE DES BREVETS

=====

0 Bristisch Thomston Houston	EP	443.340	(1935)
1 Canadian Ind.Ltd (Lacy)	CP	353.775	(1935)
2 Dow Chemical (Nutting)	USPI	261.622	(1934)
3 Frigidaire Corp. (Mc Nary)	CP	350.603	(1935)
4 Frigidaire Corp. (Mc Nary)	EP	389.619	(1933)
5 Frigidaire Corp. (Mc Nary)	BF	701.324	(1931)
6 Frigidaire Corp. (Mc Nary)	BF	732.320	(1932)
7 Frigidaire (Midgley, Henne, Mc Nary)	USP	1930.129	(1933)
8 Frigidaire Corp. (Mc Nary)	USP	1978.840	(1934)
9 Frigidaire Corp. (Mc Nary)	USP	1990.692	(1935)
0 Frigidaire (Midgley, Henne)	USP	2013.062	(1935)
1 General Motors	USP	1973.069	(1934)
2 General Motors	USP	1978.840	(1934)
3 General Motors	USP	1990.692	(1934)
4 General Motors	USP	2007.208	(1935)
5 General Motors	USP	2013.050	(1935)
6 Imperial Chemicals Baxter	EP	454.577	(1937)
7 Imperial Chemicals Leicester	EP	468.447	(1937)
8 Imperial Chemicals Gleave	USP	2104.695	(1938)
9 Imperial Chemicals Leicester	USP	2110.369	(1938)
0 I.G. Farben Ind. A.G.	BF	673.576	(1930)
1 I.G. Farben Ind. A.G.	BF	745.293	(1933)
2 I.G. Farben Ind. A.G.	BF	798.421	(1936)
3 I.G. Farben Ind. A.G.	BF	799.432	(1936)
4 I.G. Farben Ind. A.G.	BF	800.303	(1936)
5 I.G. Farben Ind. A.G.	DRP	575.593	(1933)
6 I.G. Farben Ind. A.G.	DRP	600.706	(1934)
7 I.G. Farben Ind. A.G.	DRP	621.977	(1935)
8 Kinetic Chemicals Inc.	BF suppl.	43.972	(1934)
9 Kinetic Chemicals Inc.	BF	720.474	(1932)
0 Kinetic Chemicals Inc.	CP	349.160	(1935)
1 Kinetic Chemicals Inc.	EP	428.445	(1935)
2 Kinetic Chemicals (Dunphy)	CP	370.106	(1937)
3 Kinetic Daudt Youker	DRP	552.919	(1932)
4 Kinetic Daudt et Mattison	USP	2004.931	(1935)
5 Kinetic, Youker, le Belle, Jones	USP	2004.932	(1935)
6 Kinetic, Daudt, Youker	USP	2005.707	(1935)
7 Kinetic, Daudt, Youker	USP	2005.708	(1935)
8 Kinetic, Daudt, Youker	USP	2005.709	(1935)
9 Kinetic, Daudt, Youker	USP	2005.710	(1935)
0 Kinetic, Daudt, Youker	USP	2005.711	(1935)
1 Kinetic, Holt et Mattison	USP	2005.712	(1935)
2 Kinetic Holt et Mattison	USP	2005.713	(1935)

DERIVES DU DIPHENYLMETHANE

=====



On ne connaît dans la série diphénylméthanique, aucun dérivé fluoré sur le noyau.

Seul le dérivé difluoré sur le carbone central, le difluorure de diphénylméthylène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ a été préparé, par action sur le dérivé chloré correspondant, soit de trifluorure d'antimoine (2I), soit d'acide fluorhydrique (46).

P. FLUORODIPHENYLMETHANE -

La réduction des benzophénones halogénées correspondantes, par l'acide iodhydrique (E:127°), le phosphore rouge et l'acide acétique a été appliquée pour préparer le dérivé monochloré et le dérivé monobromé (38,52), mais cette réduction est généralement très longue, incomplète et conduit à la formation d'abondants sous-produits, de sorte que nous ne l'avons pas employé pour le dérivé fluoré. La réduction du p.CHLCROBENZHYDROL (56) est sujette aux mêmes critiques.

Nous avons tenté d'appliquer la méthode de Friedel et Crafts, à la condensation du chlorure de benzyle sur le fluorobenzène.

1°) Par condensation des deux composés, en quantités stoechiométriques et sans dilution, le stade diphénylméthane est dépassé, il se forme des polymères.

2°) Par condensation des deux composés, en quantités stoechiométriques, mais dilués par du sulfure de carbone, il se forme, au cours de cette réaction, une quantité importante de résine non fluorée. Ceci nous a conduit à examiner l'action du chlorure d'aluminium sur le chlorure de benzyle en solution dans le sulfure de carbone. Il se forme, comme l'ont signalé Friedel et Crafts (15,16) une résine benzylidénique de formule $(\text{C}_7\text{H}_6)_n$, insoluble dans tous les dissolvants usuels. Cette résine se forme déjà au cours de la condensation du chlorure de benzyle sur le benzène dilué par du sulfure de carbone et elle devient prépondérante dans la condensation du chlorure de benzyle sur le fluorobenzène

.../...

en solution sulforcarbonique. Il a donc été nécessaire d'employer comme diluant le fluorobenzène, lui-même.

3°) La condensation en présence d'un excès de fluorobenzène se déroule encore avec un rendement faible. Il se forme vraisemblablement, à côté de la résine, précédente, des dérivés anthracéniques, comme c'est généralement le cas dans l'action du chlorure d'aluminium sur les dérivés diphenylméthaniques (32). Cette méthode est donc peu pratique : rendement faible, nécessité d'un gros excès de fluorobenzène et de plus, incertitude sur la position exacte du fluor, bien que l'oxydation en benzophénone monofluorée montre, par comparaison avec la fluorobenzophénone obtenue par condensation de chlorure de p.fluorobenzoyl sur le benzène (voir p.28,51), que la condensation en position para est prépondérante.

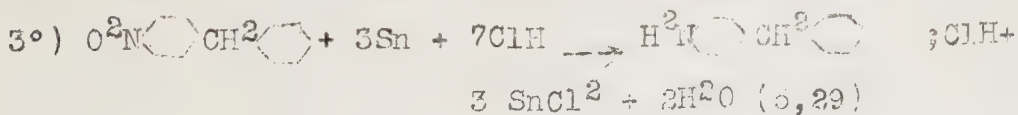
Pour ces raisons, nous avons appliqué la variante, proposée par Radziwanowski (47) qui consiste à substituer au chlorure d'aluminium, l'aluminium en copeaux et l'acide chlorhydrique gazeux. Inapplicable à la condensation du chlorure de benzyle sur le fluorobenzène (action inhibitrice du substituant en para), elle a permis, sans modification notable, ainsi que deux essais comparatifs l'ont montré, de réaliser la condensation du chlorure de p.fluorobenzyle sur le benzène, de la même façon que celle du chlorure de benzyle sur le benzène.

L'application de la méthode de Balz et Schiemann à la transformation du p.aminodiphenylméthane en p.fluorodiphenylméthane, conduit à des rendements de l'ordre de grandeur habituel (soit respectivement 78 % et 67 % pour la formation et pour la décomposition du fluoborate de p.diazodiphenylméthane).

Le p.aminodiphenylméthane est obtenu à l'aide des réactions successives suivantes :



(séparation des isomères par cristallisation dans l'alcool du produit de nitration solide).

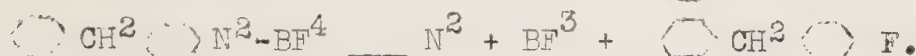
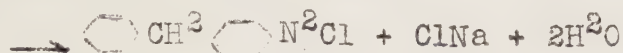
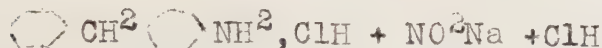


En conclusion, il est possible d'obtenir le p.fluorodiphenylméthane à l'état pur :

1°) par condensation de chlorure de p.fluorobenzyle sur le benzène, selon la méthode de Radziewanowski. Le rendement est de 64 %.



2°) Par application de la méthode de Balz et Schiemann au p.aminodiphénylméthane, le rendement global étant de 52%.



La condensation de chlorure de benzyle sur le fluoro-benzène permet d'utiliser des matières premières plus facilement accessibles ; mais le rendement est faible et le produit de réaction renferme des isomères inséparables.

II - P. P'DIFLUORODIPHENYLMETHANE -

Pour les mêmes raisons que ci-dessus, nous n'avons pas utilisé pour préparer le p.p'difluorométhane les méthodes de réduction des benzophénones, préconisées pour les dérivés chlorés (37).

- La méthode d'halogénéation directe (cas du dérivé dibromé: I8) n'est évidemment pas utilisable dans notre cas.

- La méthode de Friedel et Crafts, appliquée dans différents brevets (8,17) ne se prête pas à la préparation de dérivé fluoré bien défini ; comme la variante de Radziewanowski s'était montrée inapplicable à la condensation de chlorure de benzyle sur le fluorobenzène, la condensation similaire du chlorure de p.fluorobenzyle sur le fluorobenzène n'a pas été réalisée.

- Par condensation de formol sur les hydrocarbures halogénés, en présence d'acide sulfurique il est possible d'obtenir les dérivés diphénylméthaniques halogénés correspondants (39,40). Mais, comme nous l'ont confirmé nos essais effectués soit selon la méthode de Baeyer (3) soit selon celle, plus perfectionnée, de Blythe (6), il se forme une quantité importante de dérivés plus condensés que le diphénylméthane, constitués sans doute par du dibenzylbenzène et des polybenzylbenzènes.

D'autre part, la présence du substituant fluoré abaisse les rendements. Comme de plus, le diphenylméthane fluoré obtenu n'est pas constitué de dérivé p.p'. (la fluorobenzophénone obtenue par oxydation, se révèle différente de la fluorobenzophénone obtenue par condensation de chlorure de p.fluorobenzoyl sur le fluorobenzène,) la méthode ne permet pas une préparation satisfaisante.

- Par application de la méthode de Balz et Schiemann, nous avons pu transformer le p.p'diaminodiphenylméthane en dérivé difluoré.

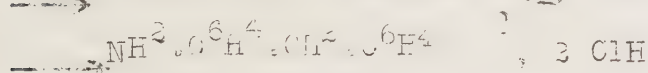
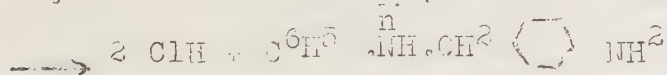
Le point essentiel était de trouver les conditions appropriées à une précipitation aussi complète que possible du fluoborate de diphenylméthane bis-diazonium -4-4', tout en réalisant au préalable une diazotation convenable du diaminodiphenylméthane.

Le diaminodiphenylméthane avait été utilisé déjà pour préparer le dérivé dichloré (12) et le dérivé diiodé (34). Les conditions de diazotation déterminées dans le premier cas par Le Fèvre et Turner se sont montrées inapplicables dans notre cas, car la solution de diazotation était trop diluée pour permettre, par addition de fluoborate de sodium, la précipitation du fluoborate de diphenylméthane bis-diazonium -4-4', relativement soluble.

La décomposition du sel de diazonium s'effectue avec un rendement acceptable (68%).

Le diaminodiphenylméthane a été obtenu à l'aide des réactions suivantes :

l'anhydroformaldéhyde-aniline, préparée par condensation du formol sur l'aniline (55) est condensée avec le chlorhydrate d'aniline :

$$(C_6H_5 \cdot N = CH_2) \cdot n \cdot C_6H_5NH_2, ClH + ClH$$


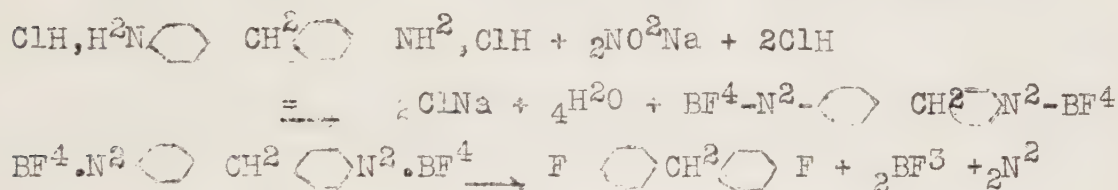
Le dérivé p.p' se forme dans la proportion de 9/1 vis-à-vis du dérivé o,p' (29). Le diaminodiphenylméthane est purifié et séparé de son isomère par distillation sous pression réduite et précipitation de son produit de condensation avec le benzaldéhyde. Le dibenzyladénodiaminodiphenylméthane est obtenu soit par chauffage du mélange solide benzaldéhyde diaminodiphenylméthane (49), soit par addition de benzaldéhyde à une solution alcoolique de diaminodiphenylméthane (19). Pour repasser à la base, il suffit de traiter par de l'ammoniaque dans des conditions convenables.

La décomposition du sel de diazonium s'effectue avec un rendement acceptable (68 %)

Par oxydation du p.p' difluorodiphénylméthane, il se forme la 4-4'-difluorobenzophénone, semblable au produit de synthèse.

conclusion, il est possible d'obtenir le p.p' difluorodiphénylméthane à l'état pur :

par application de la réaction de Balz et Schiemann au diamino-4-4' diphenylméthane, préalablement séparé de ses isomères. Le rendement global est de 42 %.



La condensation de formol et de fluorobenzène permet d'utiliser des matières premières plus accessibles, mais le produit réactionnel est composé de quantités importantes de dérivés plus condensés, ce qui diminue notablement le rendement. D'autre part, les positions de condensation en para de F ne sont pas prépondérantes et les isomères formés sont inséparables.

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 84

DERIVES DE LA DIPHENYLAMINE



- Une des méthodes les plus générales de préparation des dérivés de la diphenylamine consiste à éliminer une molécule d'hydracide entre un atome d'hydrogène d'une amine aromatique juxta-nucléaire ou la son dérivé acétylé et un atome d'halogène, actif ou non par la voisinage d'un substituant négatif, d'un composé aromatique halogéné sur le noyau

Dans le cas de la diphenylamine, on peut ainsi condenser :

- l'aniline et le bromobenzène en présence de chaux sodée à 360-380° ou en présence d'iodure cuivreux et de carbonate de soude.

- l'acétanilide et le bromobenzène en présence d'iodure cuivreux ; le dérivé acétylé formé étant ensuite saponifié par la potasse alcoolique.

- l'aniline et l'acide o.chlorobenzoïque en présence de cuivre et décarboxylation de l'acide phénylaminobenzoïque obtenu.

I - P-FLUORODIPHENYLAMINE -

METHODES DE CONDENSATION.

Les dérivés monohalogénés ont pu être, pour la plupart, préparés par application convenable des deux dernières méthodes indiquées ci-avant (57).

Nous les avons également utilisés pour la préparation de monofluorodiphenylamine.

a) condensation de p.fluoraniline sur l'o.chlorobenzoate de potassium



La condensation s'effectue par chauffage suffisamment prolongé des deux réactifs, au sein de l'alcool amylique et en présence d'un peu de cuivre en poudre comme catalyseur

La réaction devant se passer en milieu basique, il faut fixer l'acide chlorhydrique formé ce que nous avons réalisé, soit en employant un excès de fluoraniline, soit en utilisant du carbonate de soude ou de potassium. Ce dernier corps li-
vrant du chlorure de potassium insoluble dans le milieu, on observe quand on l'emploie, un abondant précipité cris-
tallin qui se forme au fur et à mesure que la réaction pro-
gresse.

L'acide p.fluorophénylaminobenzoïque formé est un pro-
duit blanc, bien cristallisé que nous avons traité de deux
façons :

1°) par chauffage avec de l'acide sulfurique il se cy-
clise et fournit la fluoro-2 acridone.

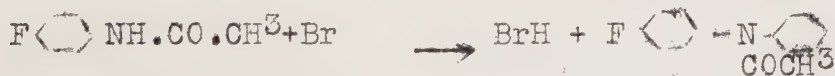


dont la purification et l'étude des propriétés fluorescentes
ont été ultérieurement effectuées ⁶

2°) par simple chauffage suffisamment prolongé, il se
décarboxyle en donnant de la p.fluorodiphénylamine.



b) condensation de p.fluoracétanilide sur le bromoben-
zène



Dans ce cas, l'atome d'halogène n'est plus labilisé, mais la
présence d'un atome de brome à la place d'un atome de chlore
compense en partie l'absence du substituant négatif. L'ato-
me d'hydrogène est par contre labilisé par le groupe $-\text{CO}-\text{CH}_3$,
cependant cette condensation est moins facile que la précé-
dente. Il est nécessaire d'employer un solvant à plus haut
point d'ébullition, en l'occurrence le nitrobenzène, et d'u-
ser d'un fort excès de bromobenzène.

⁶ NOTE : Meybeck et Villemeij

Communication à la Société Chimique de France, section
de Mulhouse, le 19 Décembre 1947.

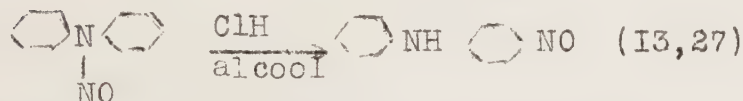
c) condensation de l'acétanilide sur le p.bromofluorobenzène.

Le fluor étant plus fortement lié que le brome à son atome de carbone, dans le p.fluorobromobenzène, il est possible d'éliminer la plus grande partie du brome sous forme d'acide bromhydrique, sans toucher au fluor. Cependant, la nécessité d'employer un excès de p.fluorobromobenzène, qui est le produit le plus rare des deux réactifs, rend cette méthode moins avantageuse que lorsque l'atome de fluor est porté par l'acétanilide. Le rendement est d'ailleurs plus faible.

APPLICATION DE LA METHODE BALZ et SCHIEMANN -

La transformation de p.aminodiphénylamine en halogénodiphénylamine a été réalisée dans le cas du dérivé chloré (27).

Pour obtenir l'amine, nous avons réalisé les transformations suivantes :



Cette base est peu stable et est conservée sous forme de sulfate, à partir duquel on peut obtenir, par diazotation, le sulfate de diphénylamine-diazonium-4, assez stable pour être recristallisé de l'eau tiède. Mais ce sulfate de diazonium, à peu près insoluble dans l'eau froide, ne nous a pas permis de préparer le fluoborate correspondant, (probablement de solubilité comparable).

Pour préparer ce dernier, nous avons opéré la diazotation en milieu chlorhydrique de la base fraîchement libérée de son sulfate par action d'ammoniaque. Le fluoborate de diazonium peut être alors isolé, après précipitation par du fluoborate de sodium, avec un rendement satisfaisant.

Sa décomposition ne conduit cependant qu'à des traces de p.fluorodiphénylamine.

En conclusion, la p.fluorodiphénylamine peut être obtenue, à l'état pur, en utilisant diverses méthodes de condensation à partir de p.fluoraniline ; le rendement le plus élevé (71 %) étant réalisé avec la p.fluoracétanilide et le bromobenzène.

.../...

L'application de la méthode de Balz et Schiemann à l'aminodiphénylamine ne permet pas d'aboutir d'une façon satisfaisante à la p.fluorodiphénylamine.

II - P. P'DIFLUORODIPHENYLAMINE -

Ce composé a été préparé par condensation de p.fluoracétanilide sur le p.bromofluorobenzène, méthode inapplicable aux autres composés halogénés et réalisable par suite de la grande résistance de la liaison carbone-fluor. Il est à remarquer que le rendement de cette réaction est un peu meilleur que celui de la condensation précédemment signalée de l'acétanilide sur le p.fluorobenzène.

-:-:-:-:-:-:-

-88-

D E R I V E S D U B E N Z E N E A Z O B E N Z E N E
=====



Nous avons déjà signalé l'existence du dérivé p.p' difluoré, préparé par Rinkes (48).

Mis à part l'halogénéation directe (cas dér.Br : 2) les dérivés halogénés peuvent être obtenus par quatre méthodes principales suivantes :

1°) condensation du dérivé nitrosé sur l'amine correspondante

(Cas du Cl : 61, 62, cas du Br : 4)
cette méthode est applicable à la préparation des dérivés mono et dihalogénés.

2°) réduction du dérivé nitré correspondant par le zinc en milieu basique. Selon les composés traités on obtient l'hydrazobenzène ou l'azobenzène. Mais, en général, une simple ébullition à l'air, de la solution alcoolique d'hydrazobenzène permet de passer au stade azobenzène.

Cette méthode est utilisable pour préparer des dérivés dihalogénés (22, 50, 59, 60), symétriques.

3°) oxydation de l'aniline halogénée par Cu_2O et NH_3 , méthode délicate aux rendements faibles (36).

4°) enfin, par diazotation du p.aminoazobenzène et remplacement du groupe diazonium par un atome d'halogène, on a pu obtenir les dérivés monohalogénés. (Cl : 23, Br : 26). Il est cependant possible dans le cas particulier du dérivé bromé, d'obtenir le dérivé dibromé par décomposition au sein de l'acide acétique du diazoperbromure d'aminoazobenzène (26).

I - P.FLUOROAZOBENZENE -

1°) Méthodes par condensation

...

Nous avons condensé :

.../...

d'une part : la p.fluoraniiline et le nitrosobenzène



d'autre part : l'aniline et le p.fluoronitrosobenzène



Les deux composés sont dissous dans l'acide acétique, et mélangés. L'azobenzène monofluoré, après purification, est obtenu avec un rendement à peu près quantitatif dans les deux cas.

2°) Application de la méthode de Balz et Schiemann

Le chlorhydrate d'aminazobenzène étant très peu soluble, il est nécessaire, pour effectuer une diazotation convenable, d'opérer en solution suffisamment diluée ; mais le fluoborate de diazonium étant lui-même presque insoluble, nous avons pu opérer en solution relativement diluée, sans affecter sensiblement le rendement de la précipitation du fluoborate d'azobenzène diazonium-4.

Ce dernier composé, de couleur brune, est stable, nous l'avons recristallisé de chaud à froid dans l'eau.

Sa décomposition en trifluorure de bore, azote et p.fluoroazobenzène s'effectue avec un rendement de 57 %, et conduit à un produit très pur.

En conclusion, les méthodes de condensation s'effectuent avec des rendements élevés, mais l'utilisation de p.aminoazobenzène, composé facilement accessible, nous semble la plus avantageuse, bien que le rendement soit dans ce cas moins élevé (il est cependant de l'ordre de grandeur habituel pour une réaction de Balz et Schiemann).

II -P.P.DIFLUOROAZOBENZÈNE -

1°) Méthode par condensation.

Nous avons répété la préparation effectuée par Rinkes, de façon à obtenir un produit de comparaison. La réaction se déroule de façon analogue au cas du dérivé monofluoré.

2°) Réduction de p.fluoronitrobenzène

par le zinc et la soude, en présence d'alcool. Le mélange obtenu, de couleur jaune, présente un point de fusion voisin de celui du difluoroazobenzène, le p.p.fluorhydrazobenzène qui reste est oxydé par de l'hypobromite de soude.

Par action de zinc sur la solution alcoolique de p.p'difluoroazobenzène, nous sommes arrivés à décolorer quelque peu la solution, mais après filtration la liqueur jaunissait immédiatement et abandonnait encore du p.p'difluoroazobenzène.

En conclusion; la réduction par le zinc du p.nitrofluorobenzène conduit essentiellement à la formation de p.p'difluoroazobenzène et constitue un procédé intéressant de préparation. Le produit obtenu se montre identique à celui préparé selon Rinkes.

-:-:-:-:-

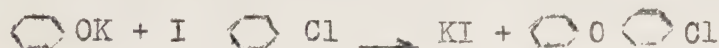
DERIVES DU DIPHENYLETHER

=====

0

Les dérivés halogénés du diphenylether ont généralement été préparés par halogénéation directe. (10,34,35,41).

Mais la méthode la plus générale pour préparer les composés substitués du diphenylether, consiste à condenser un phénate alcalin avec un dérivé aromatique halogéné (11,51,57) cependant dans le cas des dérivés halogénés, il faut que l'atome d'halogène qui doit se maintenir sur le noyau, résiste à l'hydrolyse dans le milieu fortement basique nécessité par la réaction. Pour cela, il faut s'adresser à deux atomes d'halogènes différents, dont les vitesses d'hydrolyse soient nettement différentes. C'est ainsi qu'a pu être réalisée la condensation (54).



Dans notre cas, nous avons pu réaliser la réaction.



Cependant la réaction n'est plus possible, si l'atome d'halogène est porté par le composé phénolique, ce qui est en relation, en particulier, avec l'impossibilité de transformer l'acide p.fluorobenzènesulfonique en p.fluorophénol par fusion alcaline.

D'autre part, par application de la réaction de Balz et Schiemann au p.aminodiphenylether, nous avons pu réaliser les transformations suivantes :



Le fluoborate se forme avec un rendement de 46 %; la décomposition donne lieu à un phénomène semblable à celui de la décomposition des "fluoborates de méthoxy- et éthoxy-phényldiazonium (voir p.24,28,39)", c'est-à-dire que le trifluorure de bore ne se dégage pas immédiatement formant vraisemblablement un composé d'addition du type $\text{F} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$, BF_3 .

L'impossibilité de précipiter le fluoborate de diphenylether bis diazonium-4-4', trop soluble, ne nous a pas permis de préparer le difluorodiphenylether, qui manque ainsi à notre série, la condensation de fluorophénate de potassium sur le p.fluorobromobenzène, n'était pas non plus réalisable,

pour les raisons précitées.

Le p.aminodiphényléther et le p.p'diaminophényléther nécessaires à nos essais, ont été préparés par la série de réactions suivantes (20,25)



En conclusion, nous n'avons pu préparer le difluorodiphényléther.

Le monofluorodiphényléther peut être préparé à l'état pur:

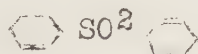
1°) par application de la méthode de Balz et Schiemann à l'aminodiphényléther.

2°) par condensation de phénate sur le p.bromofluorobenzène.

Le p.fluorodiphényléther est cependant peu accessible, car les deux réactions s'effectuent avec des rendements faibles et utilisent des matières premières difficiles ou longues à préparer (fluorophénol, diaminodiphényléther).

---:---:---:---:---:---

DERIVES DE LA DIPHENYLSULFONE



La méthode la plus directe de préparation consiste à utiliser la réaction de Friedel et Crafts (7,9,42,43,44,45)

Nous avons ainsi réalisé les condensations suivantes:

I - P.FLUORODIPHENYLSULFONE -

Nous avons condensé, pour préparer ce dérivé, en utilisant du chlorure d'aluminium :

d'une part : le chlorure de p.fluorosulfonyl et le benzène



d'autre part : le chlorure de sulfonyl et le fluorobenzène



Les deux réactions donnent le même produit, c'est-à-dire la p.fluorodiphénylsulfone. Dans la deuxième réaction, la condensation a donc lieu en position para.

I - P.P'DIFLUORODIPHENYLSULFONE -

La condensation du chlorure de p.fluorobenzènesulfonyl sur le fluorobenzène conduit à la difluorodiphénylsulfone.



Il est vraisemblable, d'après ce qui a lieu pour le dérivé monofluoré, que nous avons affaire au dérivé p.p' difluoré. Ici, toutefois nous n'avons pas de certitude, quant à la position de condensation.

Toutes les condensations ci-dessus se font avec de bons rendements.

Il serait utile d'examiner l'action insecticide de $\text{F-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, le dérivé chloré ayant été proposé et utilisé comme insecticide de grande efficacité.

.../...

Nous n'avons pas eu l'opportunité de réaliser une telle étude.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

=====

- P.FLUORODIPHENYLMETHANE -

A) APPLICATION DE LA REACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS

1°) Condensation de chlorure de benzyle sur le fluoro-
benzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{F} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F} + \text{ClH}$

α) Essai préliminaire.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$: (1/6 mole) 21g.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$: (1/6 mole) 16g.

Le mélange des deux composés est additionné de 3 g. de AlCl_3 anhydre. L'acide chlorhydrique se dégage en 40 mn., la température étant de 30°. La masse est encore maintenue au bain-marie deux heures, à douce ébullition. Le liquide brun résultant est coulé sur 100g. de glace et $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ en excès sont entraînés à la vapeur d'eau. Le résidu de l'entraînement est décanté, séché et distillé sous pression réduite à 230°, sous 15 mn. il passe environ 0g.2 d'huile fluorescente fluorée. Il reste un résidu de distillation qui est extrait à l'éther. L'éther est chassé et livre un produit jaunâtre, pesant 6g.5, de point de fusion 88° environ, dans lequel la présence de fluor n'est pas certaine (pas de méthode de dosage de fluor à cette époque).

β) Action de AlCl_3 sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ dilué dans CS_2

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$: 50g.
 CS_2 : 100g.
 AlCl_3 : 20g.

Appareil : Ballon à 3 tubulures. Thermomètre. Bain-marie. réfrigérant ascendant. Absorbant taré pour ClH.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ est introduit goutte à goutte dans le mélange $\text{CS}_2/\text{AlCl}_3$ anhydre. Le liquide rougit, l'acide chlorhydrique se dégage. Au bout de deux heures, quand tout $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ a été introduit, un abondant produit solide s'est séparé. Le mélange est encore chauffé 1 heure à douce ébullition, puis, après refroidissement, versé sur la glace. La résine formée bien triturée est séparée, elle est fortement lavée avec ClH à 20 %, à l'eau, à l'éther (insoluble) 10g. de ClH se sont dégagés (soit tout le chlore engagé) La résine pèse 32g., formation quantitative, aspect caoutchouteux, produit infusible, attaqué seulement par NO_3H concentré.

2) Action de AlCl_3 sur le mélange $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ dilué par CS_2

| | | |
|--|-------|--------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ | 31,5 | (31,5) |
| C_6H_6 | 20 g | (19,5) |
| CS_2 | 120g. | |
| AlCl_3 | 20g. | |

Appareil identique.

Le $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ est introduit, en 2 heures, dans le mélange $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CS}_2/\text{AlCl}_3$. Le ballon de réaction est encore chauffé une heure, en maintenant une douce ébullition ($T = 35^\circ$). Après refroidissement, le produit de réaction est coulé sur le mélange de 500g. glace et de 100cc ClH concentré. Une résine, pesant 4g., s'est formée. Elle est séparée, elle est semblable à la résine précédente. La couche organique est lavée à l'eau, séchée, distillée.

| Temp. | Poids | Produit |
|-----------|-------|--|
| < 50 | 110g. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ |
| 50 - 70 | 3g. | C_6H_6 |
| 70 - 100 | 7g. | C_6H_6 |
| 100 - 200 | 4g. | |
| 200 - 250 | 0g. | |
| 250 - 300 | 12g. | diphénylméthane |
| > 300 | 4g. | anthracène |
| résidu | 10g. | " + résine |

Rendements en diphénylméthane

| | |
|---|------|
| de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ | 28 % |
| de C_6H_6 (brut) | 28 % |
| de C_6H_6 (réel) | 43 % |

3) Action de AlCl_3 sur le mélange $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}/\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{CS}_2$.

| | | |
|--|---------|------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ | : 31g.5 | (1/4 mole) |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ | : 25g. | (") |
| CS_2 | : 120g. | |
| AlCl_3 | : 20g. | |

Appareil identique.

L'opération est conduite de façon identique. La réaction est plus lente à démarrer. L'addition de $C_6H_5CH_2Cl$ dure 30 mn., le mélange est maintenu ensuite 1h.30 à douce ébullition ($T_{\text{maximum}} = 50^\circ$). Une abondante quantité de résine se dépose. La masse est coulée dans un mélange de 500g de glace et 100cc de ClH concentré. Le liquide est séparé de la résine et additionné de 50cc d'éther pour faciliter la séparation de la couche organique qui est lavée, décantée séchée et distillée.

Poids de résine : 14 g.

Distillation

| Temp. $^\circ C$ | Poids | Produit |
|------------------|-------|-----------------------------|
| < 50 | 135g. | $C S^2$ + éther |
| 50 - 70 | 4g. | |
| 70 - 95° | 12g. | C_6H_5F |
| 95 - 200° | 0g.5 | |
| 200 - 230° | 0 | |
| 230 - 300 | 4 | $C_6H_5CH_2C_6H_4F$ présumé |
| Résidu | 20g. | |

La fraction 200-300° renferme du fluor et est vraisemblablement constituée par du fluorodiphénylméthane.

Rendement à partir de $C_6H_5CH_2Cl$ 9 %
 " " de C_6H_5F après récup. 16 %

Après redistillation $F C_6H_4CH_2C_6H_4F$

$d_{44}^{20} = 1,063$ $E_{746}^{20} = 249-252^\circ$

2) Action de $AlCl_3$ sur le mélange $C_6H_5CH_2Cl / C_6H_5F$ en excès

| | | |
|----------------|-------|-----------|
| $C_6H_5CH_2Cl$ | 63g. | (63g.) |
| C_6H_5F | 240g. | (th.48g.) |
| $AlCl_3$ | 30g. | |

Appareil identique.

Les deux hydrocarbures étant mélangés, on introduit

.../...

progressivement AlCl_3 en 1 heure 30. Puis le mélange est porté à douce ébullition ($T = 85^\circ$) pendant 2 heures. Le liquide brunit fortement, il est coulé après refroidissement, dans 300g. glace + 200g. de ClH concentré. Il reste dans le ballon, un dépôt important de résines, différentes cependant par leur aspect de la résine benzylidénique précédente. La couche organique est décantée, séchée et distillée.

| Temp. °C | Poids | Produits |
|------------|-------|---|
| 80 - 80° | 0g. | |
| 80 - 100° | 209g. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ |
| 100 - 230° | 3g. | |
| 230 - 280° | 12g. | $\text{F C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ |
| > 280° | 40g. | |

Rendement à partir $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ 13 %
 " " " $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ après récup. 20 %
 Le produit obtenu E_{746} $253^\circ\text{S}-254^\circ\text{S}$ $\text{D}_{20}^{25} = 1,090$

donne par oxydation une benzophénone de point de fusion : 45° (litt. 48°).

(voir plus loin).

B) APPLICATION DE LA VARIANTE DE RADZIECHANOWSKI.

1°) C_6H_6 78g. : 2°) $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 96g. : 3°) C_6H_6 78g. :
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ 12g.5 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ 12g.5 : $\text{F} \bigcirc \text{CH}_2\text{Cl}$ 14g.5

Appareil : source ClH (action SO_4H_2 sur ClH conc. + ClNa)
 flacon laveur à SO_4H_2 , ballon 2 tubul., absorbeur à eau pour ClH dégagé.

Un courant d'acide chlorhydrique gazeux, sec, est introduit pendant 15 mn. dans le ballon contenant C_6H_6 (ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$) et 1g. d'aluminium en copeaux bien brillants. Après repos de 2 à 5 heures, l'hydrogène commence à se dégager, tandis que l'aluminium ternit et que la solution brunit. Le ballon étant bien refroidi, le chlorure de benzyle (ou le chlorure de p.fluorobenzyle) est alors introduit goutte à goutte, il se dégage immédiatement ClH , la réaction étant extrêmement vive. L'aluminium passe en solution. Quand tout $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ (ou $\text{F.C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$) est ajouté, le mélange est abandonné une nuit puis coulé dans l'eau, décanté, séché et distillé.

| Temp. °C | Poids | Produits |
|-----------|-------|-----------------|
| 80 - 75 | | |
| 80 - 95 | 66g. | C^6H^6 |
| 95 - 230 | 1g. | |
| 230 - 280 | 10g.5 | diphénylméthane |
| résidu | 5g. | |

Rendement 60 %

| | | |
|---------|------|----------------|
| 80 - 95 | 90g. | C^6H^5F |
| 95 - | 3g. | |
| | 11g. | $C^6H^4CH^2Cl$ |

Les réactifs passent, inchangés. Dans ce cas, aucune réaction ne s'est d'ailleurs déclenchée par addition de $C^6H^4CH^2Cl$ à $C^6H^5F/Al/ClH$

| | | |
|-----------|------|---|
| < 80 | | |
| 80 - 95 | 65g. | |
| 95 - 230 | 1g.5 | |
| 230 - 280 | 12g. | $F \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} CH^2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ |
| résidu | 5g.5 | |

Rendement 64 %

E748 : 255 - 56° (corr.)

n_D^{21} : 1,5562 (R.M. calculée : 54,93

d_4^{21} : 1,0893 (R.M. observée : 55,18

par oxydation, on obtient une benzophénone F = 48°

B) APPLICATION DE LA METHODE DE BALZ et SCHIEMANN -

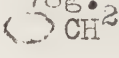
1°) Nitration de $C^6H^5CH^2Cl$

$C^6H^5CH^2Cl$: 126g.5 (1 mole)

SO^4H^2 conc. : 180g.

NO^3H d 1,15 : 90 g.

$C^6H^5CH^2Cl$ est placé dans un ballon à 3 tubulures, refroidi par un mélange glace/sel. Le mélange nitrant est ajouté progressivement en 1h.10, la température étant maintenue entre -8° et -5° . Quand la moitié du mélange nitrant est ajouté, le dérivé nitré commence à se séparer. Quand l'addition est terminée, le mélange est coulé sur 500g. de glace ; la partie solide est essorée. Poids : 83g. La partie liquide est décantée de l'eau restante. Poids : 86g. (Total : 169, th. : 173,5).

La partie solide est recristallisée de chaud à froid avec 100cc d'alcool. Fusion : 67° . Poids : 78g. Une nouvelle cristallisation fournit 71g. de O^2N  CH^2Cl , F : 71° considéré comme dépourvue d'isomères. (litt. ; dérivé O = 48-49, m : 45 - 46° , p : 71°)

2°) Condensation de O^2N CH^2Cl sur C^6H^6 .

$O^2N.C^6H^4CH^2Cl$: 58g. (1/3mole)

C^6H^6 : 800g.

(1000g. de benzène sont lavés avec SO^4H^2 concentré, distillés, séchés, mis à bouillir une heure avec 50g. $AlCl^3$, filtrés et redistillés. 800g. C^6H^6 purifiés sont utilisés).

Le mélange légèrement échauffé (T : $35-40^\circ$) est additionné progressivement de 110g. $AlCl^3$ anhydre (durée 2h30). Le mélange est alors porté à l'ébullition jusqu'à ce que tout ClH soit dégagé (3h.30). La solution devient très foncée, elle est séparée, après refroidissement, d'un peu de résine, et coulée dans 1000g. de glace + 200 g. ClH concentré. La couche benzénique est séparée, lavée à l'eau, décantée, séchée, le benzène est distillé au bain-marie (récupéré : 768g.). Le résidu semi-liquide est maintenu huit jours sous vide sulfurique. Les cristaux sont recristallisés de chaud à froid avec 60cc d'alcool méthylique.

Poids : 45 g. Rendement de O^2N  CH^2Cl 63 % (litt.: 75-78%)

F : $31^\circ-2^\circ$

3°) Réduction de O^2N CH^2 en H^2N CH^2

 CH^2  NO^2 : 42g.5 (1/5 mole)

Sn : 71g. (th)

140cc ClH à 450g/l : 63g. (th : 51,1)

Le mélange des trois corps est chauffé 12 heures à reflux, en agitant fréquemment à la main, jusqu'à ce que toute

l'huile soit passée en solution. Quand la liqueur est à peu près limpide, le sel double d'étain et d'amine est précipité par refroidissement puis essoré sur laine de verre. Il est décomposé par 500cc d'une solution sodique à 20% et l'amine est entraînée à la vapeur d'eau (eaux d'entraînement : 3 litres). L'amine est décantée et reprise par 100cc ligroïne (40-70°). Elle cristallise par évaporation naturelle du solvant. F : 34° (litt 34 - 35°).

Elle doit être maintenue sous vide, car elle jaunit rapidement. Poids 19g.

Rendement : 50 %.

4°) Transformation de $\text{H}^2\text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---}$ en $\text{F} \text{---} \text{CH}_2 \text{---}$

- diazotation - $\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{NH}_2$: 18g.5 (th: 18.3)
 30cc ClH concentré : 13g.5 (th: 7.35)
 15cc de sol. NO_2Na : 8g. (th: 6.9)
 30cc sol. saturée BF_4Na : 15g. (th: 11)

L'amine est introduite petit à petit dans l'acide chlorhydrique en la solution, maintenue à 0° et bien agitée, est diazotée. Quand la moitié de NO_2Na a été ajoutée, les cristaux de chlorhydrate ont disparu. La diazotation étant terminée, la solution, légèrement rouge, est filtrée et additionnée progressivement de la solution saturée de BF_4Na . Le fluoborate de diazonium précipite sous forme cristalline, il est légèrement jaune. Après repos d'une demi-heure le fluoborate est essoré, lavé à l'alcool (15cc) puis à l'éther. Il est alors complètement blanc.

Poids : 22g.

Rendement : 78 % F. déc. : 98°

Analyse d'azote.

Og. I963 $\longrightarrow$ 17,0cc N^2 (16°, 749mm)

N % trouvé 10,01 N % calculé : 9,93

- décomposition -

$\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N}^2 \text{BF}_4$: 14g.1

Le fluoborate de diazonium est placé dans le ballon de décomposition, il est chauffé au bec en un point, de façon à amorcer la décomposition qui se propage ensuite à l'intérieur. Durée de la décomposition 20 mn. Finalement, le mélange liquide restant est chauffé encore 30 mn. au bain-marie, puis refroidi et dissous dans 80cc d'éther. La couche éthérée est lavée, séchée, l'éther est chassé au bain-marie et le résidu est distillé. Sous 749mm., le produit passe entre

| Temp. ° C | Poids | Produits |
|--------------|-------|----------|
| 170 - 175° | 1g.2 | A |
| 210°(résidu) | 1g. | B |

Ces deux fractions renferment du fluor. A est un liquide, tandis que B est une huile jaune clair d'odeur diphénylméthanique, fortement fluorescente.

b) Méthode Blythe

C^2H^5OH : 95° : 15g.

SO^4H^2 90 % 140g.

C^6H^5F : 40g. (th. 16)

15cc à 33,6% CH^2O : 5g. (th. 5)

Dans un ballon de 250cc, maintenu à 0°, l'alcool est ajouté progressivement à l'acide. C^6H^5F est ensuite coulé en une heure, sous bonne agitation, la température se maintenant entre 18-20°. La solution rosâtre, trouble, est additionnée de formol, en 30 mn. Elle prend une teinte violette.

Le mélange, après une agitation de 2h. est coulé dans 100g. d'eau + 200g. de glace et repris avec 100cc d'éther. La solution étherée est décantée, lavée avec 100cc de soude à 8 %, puis avec 50cc de solution bisulfite à 10 %, séchée et distillée.

| Temp. | Poids | |
|------------|-------|-------------------------------|
| < 38° | | |
| 38 - 75° | 0 | |
| 75 - 85° | 26,5 | |
| 85 - 160° | 1 | |
| 160 - 260° | 5 | $F.C^6H^4CH^2C^6H^4F$ présumé |
| > 260° | | $(F.C^6H^4CH^2)^n$ |
| résidu | | " |

Les trois dernières fractions renferment du fluor. La fraction 160 - 260° est une huile trouble, bleuâtre et fluorescente (présence de polymères). Elle est reprise par un peu d'éther, séchée sur Cl^2Ca et l'éther est chassé.

Après deux fractionnements, il reste 3g.5 d'un liquide limpide visqueux, incristallisable.

E₇₂₈ : 256-260° d₄^{I6} 1,1523 n_D^{I6} 1,5324

RM calculée 54,83 RM observée : 54,89

On obtient par oxydation une benzophénone de F = 77° (dipp=108°)

Rendements comparés avec la préparation de c1ccc(cc1)CH2c2ccccc2^④

| RENDEMENTS (en %) | | | | |
|--------------------|----------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| | à partir CH ₂ O | | à partir de <chem>c1ccc(cc1)X</chem> | |
| | X = H | X = F | X = H | X = F |
| Diphénylméthane | 33,4 à 35,2 | 14,7 | 14,4 à 15,1 | 12 |
| Polybenzylbenzènes | 36,8 à 30,6 | | 15,8 à 13,4 | 13 |

Le rendement en F.C⁶H⁵CH₂C⁶H⁵.F à partir de C⁶H⁵F après récupération est 32 % (36 % de polybenzylbenzènes fluorés).

2°) APPLICATION DE LA REACTION DE BALZ ET SCHIEMANN

α) Préparation du diaminodiphénylméthane

a) Anhydroformaldéhyde aniline

CH₂O 1 litre à 5,2 % : 52g. (th : 48,5)

C⁶H⁵NH₂ : 150g. (th)

Un petit excès de formol facilite la cristallisation du produit de condensation.

L'aniline est coulée dans la solution aqueuse de formol. Le mélange est agité 2h. La température s'élève jusqu'à 50°, la masse s'épaissit puis il se sépare une pâte. Après repos de 24 h., la pâte s'est solidifiée en une masse dure très blanche. Le produit est broyé finement. F = 140° (litt.: 138° ; Tollens employa une solution de CH₂O à 1,84 %, le produit qu'il obtint devait être un peu moins polymérisé)

④ NOTE : Communication privée de M. LICHTENBERGER.

.../...

Poids : 168g. Rendement de l'aniline : 99 %
 " du formol : 92,5 %

b) diaminodiphénylamine

$(C^6H^5 NH = CH^2)^n$: 168g. (th)

aniline : 420g. (th : 149g.)

mélange 72g. eau et 220cc ClH concentré (76g.ClH).

L'anhydroformaldéhydeaniline est introduit dans l'aniline, puis la solution aqueuse de ClH est ajoutée. Le mélange précédent est agité mécaniquement pendant 12h. (température : 23° environ). Le mélange est homogène et est coloré en brun. Après repos d'une nuit, la solution est rendue alcaline par de la soude et soumise à un entraînement à la vapeur d'eau qui permet de récupérer 302cc aniline, soit 310g. (durée : 4 h., eaux d'entraînement : 2litres.500)

Le diaminodiphénylméthane, restant dans la liqueur-mère est cristallisé par refroidissement suffisamment prolongé. Il est alors essoré, trituré au mortier, lavé à l'eau, essoré, séché et distillé sous vide (10mn).

| Temp. | Poids | Produits |
|------------|-------|--------------------------------|
| < 120° | 10g. | aniline |
| 120 - 230° | 0 | |
| 230 - 240° | 130g. | $H^2N.C^6H^4.CH^2.C^6H^4.NH^2$ |
| résidu | 20g. | |

La fraction 230 - 240° est distillée de nouveau E_{10} : 236° (litt E_9 : 232°) Poids 170g.

Rendement à partir anhydroformaldéhydeaniline : 57 %
 " " aniline : 84,5 %
 " global à partir CH^2O : 52,5 %
 " " " aniline : 67,5 %

c) purification et séparation des isomères

x) méthode de Schnitzpahn
 $(H^2N.C^6H^4)^2 CH^2$; 130g. (th)
 C^6H^5CHO ; 139g. (th : 138,5)

Le diaminodiphénylméthane brut et le benzal déhyde fraîchement distillé sont mélangés intimement et maintenus 2h. à 120°. Après refroidissement, un produit jaune se sépare. Il est soumis à une série d'extractions par 500cc d'alcool bouillant : la solution alcoolique d'une première extraction est refroidie et le dibenzylidènediaminodiphénylméthane, cristallisé, est séparé. La liqueur-mère sert à une nouvelle extraction, et ainsi de suite jusqu'à épuisement du produit brut.

| | | | |
|----------|------------|----------|--------------|
| Fraction | I : 48g. | Fusion : | 129 - 130° |
| " | II : 44g. | " | : 129 - 130° |
| " | III : 43g. | " | : 128 - 129° |
| " | IV : 45g. | " | : 128 - 129° |

Il reste une solution alcoolique contenant encore du dérivé-p-p', et tout l'isomère-o-p'.

La fraction I est traitée par 300cc de ClH à 20 %. Le benzaldéhyde libéré est entraîné à la vapeur d'eau. La solution restante, encore chaude, est additionnée d'une solution d'ammoniaque à 180g./l jusqu'à début de trouble (environ 150cc). La solution est alors refroidie et les petits grumeaux jaunes d'impuretés sont éliminés par filtration. La solution est chauffée de nouveau et additionnée de 200cc d'ammoniaque pour assurer une précipitation totale. Le diaminodiphénylméthane précipite en flocons blancs et brillants. Il est filtré et séché sous pression réduite. Poids : 25 g.

Les trois autres fractions sont traitées de façon analogue. Poids total 100 g. F: 92 - 93° Rendement 77 %.

a) Méthode de Gram

$(H^2N.C^6H^4)^2 CH^3$: 40g. (th)

43cc C^6H^5CHO : 40g. (th).

Le diaminodiphénylméthane est dissous à chaud dans 135cc alcool (par refroidissement pas de précipitation). Le benzaldéhyde est coulé goutte à goutte à l'aide d'une burette. Le mélange se prend en masse, il est chauffé 1 h. au bain-marie, puis refroidi ensuite. Les cristaux formés sont essorés (l'isomère o.p' reste en solution) puis lavés avec 200cc d'alcool et séchés.

Poids : 59g. Rendement : 79 %. F. : 130°

Cristaux parfaitement blancs.

Le dibenzylidènediaminodiphénylméthane est alors traité

.../...

de la même façon que précédemment. Poids : 30g. F : 91°
Rendement : 97 %. Rendement global : 77 %

d) Préparation du fluoborate de diazonium

Essai I



160cc ClH à 38 % : 60 g. (th : 22g.)

La diamine est mise en suspension dans l'acide chlorhydrique et diazotée avec une solution saturée de NO^2Na . La solution rougit légèrement, mais la diazotation ne s'effectue pas, même en opérant lentement et en maintenant la température à 0° (pas de coloration avec β naphtol). Il se dégage des vapeurs nitreuses.

Essai II (diazotation selon Le Fèvre et Turner (12))

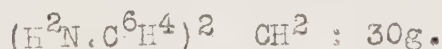


480cc de ClH à 20 %: 96g. (th : 16,5)

La diamine est dissoute dans ClH par chauffage et le mélange énergiquement refroidi est légèrement jaunâtre. Il est diazoté avec 23g. de NO^2Na dissous dans 60cc d'eau, la température se maintenant entre 3° et 5°. Au bout de 1h.20, la diazotation est terminée.

La solution filtrée est additionnée de 100 cc d'une solution de BF^4H à 40 %. Pas de précipitation. La solution finale mesure 650cc, elle est trop diluée pour permettre la précipitation.

Essai III Solution concentrée, faible excès de ClH



90cc de ClH à 200g./l : 18g. (th. 16,5)

La diamine est dissoute par chauffage, et le mélange refroidi est diazoté avec 13g. de NO^2Na dans 60cc d'eau. Le mélange est fortement agité (cristaux de chlorhydrate très abondants). La diazotation est pénible et longue (3h.) La solution, filtrée, ne précipite pas par BF^4H à 40 %.

Essai IV -

- diazotation - $(\text{ClH}, \text{H}^2\text{N}.\text{C}^6\text{H}^4)^2 \text{CH}^2 : 35\text{g.}$

30cc eau + 100cc de ClH à 450g/l : 45g. (th : 9,3)
76cc de sol. NO^2Na : 25g. (th : 17,8)
 BF^4Na en sol. : 60g. (th : 28,9)

30g. de $(\text{H}^2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2$ et CH_2 sont préalablement chauffés avec un mélange 80cc eau et 100cc CH_2 concentré jusqu'à dissolution. Après filtration à chaud, cristallisation par refroidissement, essorage et séchage à 30° , 35g. de chlorhydrate sont obtenus (rendement : 87,5%).

Le chlorhydrate est mis en suspension dans l'acide chlorhydrique et le mélange, maintenu à $4-5^\circ$ est diazoté en 45mn. Il reste un résidu blanc qui est filtré. La solution jaune restante (225cc) ne précipite pas, après 5 mn. par addition de 50cc de solution de BF_3Na , puis après une nouvelle addition de 50cc de BF_3Na et repos de 10 mn (en maintenant au froid) un précipité rose, volumineux, se sépare. Le mélange est maintenu encore 30mn. à 0° , puis 15mn. à température ordinaire. Le précipité est recueilli, essoré, lavé avec de l'alcool à 50% (40cc), puis à l'éther (80cc). C'est un produit cristallisé en longues aiguilles incolores. Mais il se décompose rapidement à l'air (il rosit, brunit puis se boursouffle et se décompose). Il est soluble dans l'alcool.

F. déc. : 101° Poids 31g. (th : 31) Rendement : 81%

Dosage N

0g.0267 $\longrightarrow$ 10cc N^2 (20° , 745 mm.)

N% trouvé : 14,64

N% calculé : 14,14

- décomposition - $(\text{BF}_3 \cdot \text{N}^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{CH}_2$ 23g.

Aspectil ordinaire

Le ballon est chauffé au bain-marie, puis très légèrement avec une petite flange. Il y a liquéfaction, puis dégagement volumineux de BF_3 , après cessation du dégagement la masse est maintenue à 115° environ 15 mn. puis refroidie. Le résidu est repris par l'éther. Après séchage, élimination de l'éther, le produit est distillé et $\text{F} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \diagdown \end{smallmatrix} \text{F}$ recueilli entre 245 et 265° .

Poids : 31,3 Rendement de décomposition 88%

Rendement global 42%



$E_{742} : 238 - 260^\circ ; F = 28^\circ 5$

Aspect du diphenylméthane : longues aiguilles, incolores, transparentes. Odeur d'orange. Par oxydation par le chlorure de chromyle, on obtient le p,p'-difluorobenzophénone. $F = 108^\circ$.

Dosage du fluor

OG.I302 $\rightarrow$ 50mg.5 F² Ca (Vol. des eaux de lavage 100cc:
d'où 1 mg.6 à ajouter).

F % 19,4 %

OG.I096 $\rightarrow$ 0,0419 + 0,0013 F²Ca

F % 19,2 %

OG.II44 $\rightarrow$ 0,0429 + 0,0013 de F²Ca

F % 18,8 %

OG.3488 $\rightarrow$ 0,1318 + 0,0016

F % 18,6 %

F % calculé 18,63 %

OXYDATIONS PAR LE CHLORURE DE CHROMYLE

2g. de dérivé diphenylméthanique sont dissous dans 15cc de sulfure de carbone et additionnés lentement d'une solution de 3g.8 de Cr O₂Cl₂ dans 20cc de sulfure de carbone. Le mélange est agité énergiquement, puis laissé une nuit au repos. La masse noire obtenue est rassemblée, lavée au sulfure de carbone jusqu'à ce que celui-ci passe incolore (50 à 80cc).

Le composé d'addition est alors décomposé par l'eau (qui se colore en vert), le sulfure de carbone restant étant entraîné à la vapeur. La benzophénone obtenue est purifiée par recristallisation et son point de fusion est comparé à celui des benzophénones de synthèse (se reporter aux rubriques particulières).

P. FLUORODIPHENYLAMINE.A) DECARBOXYLATION DE L'ACIDE P. FLUOROPHENYLAMINOBENZOIQUE

1°) Condensation de p.fluoraniline sur l'acide ortho-chlorobenzoiq

a) basicité assurée par F  NH², essai préliminaire

| | | | |
|---|-----|---------|-----------------------|
| OCl.C ⁶ H ³ COOK | 2g. | (2g) | |
| F  NH ² | 3g. | (0g.95) | : excès pour basicité |

Cu : 0g.05 : catalyseur

alcool amylique : 5g. : solvant

Le mélange précédent est chauffé 4h. à reflux (température atteinte : 132°). Puis le mélange refroidi est coulé dans l'eau et additionné d'un peu de CO_3Na^2 (tournesol nettement bleu) et $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ en excès et l'alcool amylique sont entraînés à la vapeur d'eau. Dans le ballon d'entraînement il reste un peu de résines brunes, et le cuivre ; le liquide en est séparé par filtration à chaud (le résidu est lavé par eau chaude). Le filtrat est acidifié par ClH (tournesol rouge), il précipite un abondant produit blanc qui est lavé à l'eau bouillante et séché à 80° à l'étuve. L'eau de lavage laisse recristalliser par refroidissement une petite quantité (0g.2) d'acide orthochlorobenzoïque (F : 137°).

$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ Poids : 1 g.6 Rendement 75 % environ
F : 196° (de $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOK}$)

b) basicité apportée par CO_3Na^2

$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 15g. (th : 14,3)

$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOK}$ 25g. (th)

Cu 0g.25 ; catalyseur

alcool amylique 50cc : solvant

CO_3Na^2 8g. : milieu basique

Le mélange précédent est chauffé 4h. à reflux (Température atteinte : 135°). Le traitement ultérieur est identique à l'essai a)

$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ Poids : 24 g. Rendement 77 % (de $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$)
F : 195° " 81 % (de $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOK}$)

L'acide p.fluorophénylamino-2 benzoïque est recristallisé deux fois dans 10 fois son poids de benzène F: 199-200°

Dosage N Kjeldhal

1g.6328 → 10cc SO_4H_2 1,005 N - 2cc70 NaOH 1,122 N
N % calculé : 6,01 N % trouvé : 6,06

Dosage F.

0g.6843 → 20cc NO_3Ag 1,004 N/10
Vol. SCN^- 1,038 N/10 : 13,75; 13,90; 13,95; 13,85
F % trouvé : 8,11 F % calculé : 8,22

Dosage COOH

c) basicité apportée par CO_3K^2

$\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2$: 7g.5 (th)
 $\text{Cl} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOK}$: 12g.5 (th)
 CO_3K^2 : 4g. : milieu basique
 Cu : 0g.25 : catalyseur
 alcool amylique : 30cc : solvant

Opération identique. La température atteint 137° . Le reflux est maintenu 4 h. La masse noircit et le KCl formé précipite en cristaux blancs.

Poids : 13g. Rendement 80 % - (de $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2$)
 84 % (de $\text{Cl} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOK}$)

2°) Décarboxylation de l'acide p.fluorophénylamine-2 benzoïque.

5g. d'acide sont portés à douce ébullition pendant une demi-heure. Le gaz carbonique se dégage. La diphénylamine est ensuite distillée, en paussant un peu plus le chauffage.

E_{748} 290° F : 36° Poids 3g. Rendement 75 % environ

15g. d'acide traités de la même façon donnent 10 g. de $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ (Rendement 82 %)

Dosage N (Kjeldhal) durée 2 h.

1g.2130 — 10cc SO_4H^2 1,005 N - 3cc 1 NaOH 1,122 N
 N % trouvé : 7,45 N % calculé : 7,48

Dosage F.

0g.5690 — 206c $\text{NO}_3^{34g.4}$ 1,004 N/10
 Vol. SCNH^4 1,028 N/10 : 13,55; 13,60; 13,45.
 F % trouvé : 10,23 F % calculé : 10,16

La p.fluorodiphénylamine se colore à l'air en bleu, et, si elle est impure, elle se colore en violet foncé par action SO_4H^2 concentré.

La p.fluorodiphénylamine à l'état pur est blanche et reste incolore par action SO_4H^2 .

3°) Cyclisation de l'acide p.fluoroamino-2 benzoïque

α) essais préliminaires.

1g. de produit brut est chauffé au bain-marie avec 10 fois son poids d'acide sulfurique, pendant des temps variables. Le mélange est coulé dans l'eau, le précipité est lavé avec de l'eau bouillante, puis par une solu-

Essai I - Durée : 30 mn.

Il reste du produit non cyclisé : les eaux de lavage au CO_3Na_2 reprécipitent par addition de ClH et livre 0g.2

Fc1ccc(NC(=O)c2ccccc2)cc1

Essai II - Durée : 1 h/

La quantité de produit non cyclisé est négligeable

Essai III - Durée : 3h.

L'eau de lavage est fortement fluorescente (sulfonation partielle de l'acridone).

D'après ces indications, il a été possible de préparer 10 g de fluoro-2acridone à partir de 12 g d'acide p.fluorophénylamino-2 benzoïque. Rendement : 90%

L'acridone brute est dissoute dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et reprécipitée par légère dilution F : 250°.

Dosage N (Kjeldhal)

1g.4984 $\rightarrow$ 10cc SO_4H_2 1,005 N-2cc9 NaOH 1,122 N
N % trouvé : 6,35 N% calculé : 6,57

Dosage F

0g.6185 $\rightarrow$ 20ccAg 1,004 N/10
Vol. SCNNH_4 1,028 N/10 : 13,85; 13,90; 14,05
F % trouvé : 8,78 F % calculé : 8,92

B) CONDENSATION DE P.FLUORACETANILIDE SUR LE BROMOBENZENE.

Fc1ccc(NC(=O)C)cc1 : 10g.2 (th : 10,2)
 CO_3K_2 sec : 5g.

Br : 20g. (th : 10,4)

Cu / Cu I : traces

NO_2 : 80cc

Le mélange précédent est chauffé à reflux.

TABEAU DES TEMPERATURES

| <u>Heure</u> | <u>Température</u> |
|--------------|--------------------|
| 1 h. | 158° |
| 2 h. | 162° |
| 3 h. | 167° |
| 4 h. | 172° |
| 5 h. | 185° |
| 6 h. | 194° |
| 20 h. | 197° |

Le mélange réactionnel est alors débarrassé du solvant par distillation jusqu'à une température de 210°. Le résidu est extrait par 60cc d'éther, l'extrait est séché sur Cl_2Ca et l'éther est évaporé. Le dérivé acétylé se présente sous forme d'une huile brune, qui ne cristallise pas (essais vains de cristallisation par addition d'alcool absolu et par ébullition avec C_6H_6 en présence de noir animal, filtration et refroidissement). Après évaporation des solvants, les 13g. de produit brut sont traités directement par 4 g. de potasse (th : 2g.4) en solution dans 30cc d'alcool. Le mélange est chauffé 12 h. à reflux, puis il est coulé dans l'eau.

La fluorodiphénylamine précipitée, est lavée à l'eau et séchée sous pression réduite en présence Cl_2Ca .

Poids : 10g. F : 34°

La fluorodiphénylamine est purifiée par entraînement à la vapeur d'eau.

Poids : 9g. F : 35°5 - 36° Rendement : 71 %

C) CONDENSATION d'ACETANILIDE SUR LE P.FLUOROBROMOBENZENE -

 NH.CO.CH_3 : 9g. (th : 9g.)

CO^3H^2 sec : 5g.

F  Br : 20g. (th : 11,8)

 NO^2 : 80cc

$\text{Cu} + \text{Cu I}$: 0g.2

Le mélange est chauffé à reflux 20h.

| <u>TABLEAU DES TEMPERATURES</u> | | |
|---------------------------------|---|------|
| 1 h. | : | 154° |
| 2 h. | : | 160° |
| 3 h. | : | 168° |
| 4 h. | : | 187° |
| 5 h. | : | 193° |
| 6 h. | : | 194° |
| puis 20 h. | : | 196° |

Il s'est formé une grande quantité d'un produit noirâtre. Le mélange réactionnel est coulé sur l'eau, et les solvants et réactifs en excès sont entraînés à la vapeur. La solution restante est extraite par 80cc d'éther, l'éther est évaporé et l'huile brune restante est traitée à reflux 2 heures par 30cc d'alcool ayant dissous 4g. de potasse. Le mélange est coulé dans l'eau, la fluorodiphénylamine est séparée F : 30° (assez impure) Poids : 5g.1

Rendement : 39 % de c1ccc(NC(=O)C)cc1

23 % de F c1ccc(Br)cc1

La fluorodiphénylamine est purifiée par entraînement à la vapeur d'eau (difficile) F : 36°

D) APPLICATION DE LA METHODE BALZ et SCHIEMANN

1°) Préparation de Nc1ccc(NC2=CC=CC=C2)cc1

2°) nitrosation de Nc1ccc(NC2=CC=CC=C2)cc1

Nc1ccc(NC2=CC=CC=C2)cc1 : 100 g. (th)

alcool : 500cc

ClH conc. : 75cc (34) (th : 28g.)

140cc eau pour NaNO2 : 45g. (th : 41g.)

La diphenylamine est dissoute dans l'alcool chaud, puis après refroidissement ClH est ajouté. On ajoute alors lentement la solution aqueuse de nitrite, la température étant maintenue à 5° par refroidissement extérieur à la glace et le mélange étant énergiquement agité. La N nitrosamine est précipitée en maintenant le mélange à basse température (1h.) et en amorçant la cristallisation en ajoutant avec précaution un peu d'eau. La nitrosamine est essorée fortement, lavée avec 100cc d'alcool, puis en 5 fois avec 4 litres d'eau (élimination Cl Na). On sèche sur double filtre et recristallise dans 500cc ligroïne (d : 1,67). On essore, et sèche sur double filtre.

Poids 98g. F: 66°5 Rendement : 83,6 % (litt.: 75 à 88).
(litt. 66°5 - 70).

3) transposition en p.nitrosodiphenylamine.



La N.nitrosamine est dissoute dans 200g. d'éther et additionnée de 400g. d'alcool, préalablement saturé de ClH. Le chlorhydrate de p.nitrosodiphenylamine précipite sous forme de tables bronzées après repos de 24h. au froid. Il est essoré fortement et introduit dans 200cc d'eau dans lequel il se décompose. La p.nitrosamine est essorée, séchée et recristallisée dans 200cc de benzène. On obtient c1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)[N+](=O)[O-], sous forme de tables vertes à reflets bleus.

F : 142°5 Poids : 60g. Rendement 61 %

X) réduction en aminodiphenylamine



La nitrosodiphenylamine est dissoute dans 300g. d'alcool (solution brune). On ajoute 60g. d'ammoniaque aqueuse concentrée, tiédit à 40° et fait passer un courant d'H₂S jusqu'à ce que la solution devienne jaune (3h).



On ajoute alors un peu d'eau jusqu'à début de trouble et on refroidit par de la glace (3h.). L'aminodiphenylamine est recueillie essorée et introduite dans 150cc d'une solution d'acide sulfurique à 20 %. Le mélange est légèrement chauffé et est bien agité ; après refroidissement, le

.../...

sulfate est recueilli essoré et séché. Poids : 40g.
Rendement : 48 %.

2°) Préparation de $\text{BF}_4^- \text{N}_2$ NH

α) à partir du sulfate.

3g. de sulfate d'aminodiphénylamine, 35cc d'eau et 1cc d'acide sulfurique sont placés dans un ballon refroidi extérieurement 3cc d'une solution aqueuse de $\text{NO}_2^- \text{Na}$ (soit 0g.8 $\text{NO}_2^- \text{Na}$) sont additionnés goutte à goutte. Il se développe une coloration rouge verdâtre et peu après, par refroidissement, il précipite un produit jaune. Celui-ci est recueilli, recristallisé dans l'eau (contenant un peu de $\text{SO}_4^{2-} \text{H}_2$). C'est un produit jaune, brillant, soyeux. F : 115° (et décomposition). Le sulfate de p.diazo-diphénylamine est très peu soluble.

Sa solution alcoolique saturée à froid ne précipite pas par addition d'une solution aqueuse saturée de $\text{BF}_4^- \text{Na}$ (même au mélange réfrigérant).

Sa solution alcoolique saturée à 60° est additionnée d'une solution aqueuse saturée à 90° de $\text{BF}_4^- \text{Na}$. Rien ne précipite. Par refroidissement il se forme un précipité jaune volumineux F = 95° qui est encore constitué par du sulfate de diazo : pas de dégagement BF_3 à la fusion, mais précipité charbonneux par chauffage, au cours du temps il verdit, brunit puis se décompose, toutes propriétés signalées à son sujet.

En ajoutant la solution de sulfate de diazo à la solution saturée de $\text{BF}_4^- \text{Na}$, il est encore impossible de précipiter le fluoborate de diazonium.

β) à partir du chlorhydrate

Essai préliminaire. 5g. de sulfate d'aminodiphénylamine sont mis en suspension dans 20cc d'eau, portés à l'ébullition et précipités par NH_3 . L'aminodiphénylamine est essorée, puis mise en suspension dans 5cc ClH concentré. 3cc de solution de nitrite sont ajoutés goutte à goutte au mélange froid, puis après filtration 10cc de solution saturée de $\text{BF}_4^- \text{Na}$ sont ajoutés à la solution limpide. Des grumeaux bruns, goudronneux précipitent. Par recristallisation dans l'eau, de chaud à froid, ils donnent des tables jaunes très volumineuses.

- préparation - sulfate : 30g.

L'aminodiphénylamine est préparée par addition d'ammoniaque à la suspension de 30g. de sulfate dans 500cc d'eau bouillante. L'amine est filtrée et recristallisée dans l'alcool.

La base est mise en suspension dans 80cc ClH concentré 200g. de glace sont ajoutés et la solution est diazotée à l'aide de 10g. NO^2Na dans 85cc d'eau. La liqueur de diazotation est introduite, après filtration, dans 100cc de solution saturée de BF_4Na à 20 %; Le précipité (moins goudronneux que dans le cas précédent) est recristallisé dans 500cc eau (sans dépasser 80°).

Le fluoborate de p.diazodiphénylamine se présente sous forme de longues aiguilles jaune clair, fines, soyeuses, et peu denses.

Dosage N. (Emploi de PO^4H^3). (azote diazoïque)

0g.2276 $\rightarrow$ 20cc N^2 731 mm 19°
N % calculé : 9,89 N % trouvé : 9,05

Par chauffage, il verdit à 125° fond à 127°5 et mousse à 130° en augmentant considérablement de volume.

3°) Décomposition de BF_4N^2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

10g. sont chauffés dans un ballon, il se dégage un peu de BF_3 . Le résidu est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau, il passe des traces de diphénylamine F : 33°, le résidu étant constitué par une masse charbonneuse, semblable à celle obtenue par décomposition du sulfate de diazo.

P.P'DIFLUORODIPHENYLAMINE.

Condensation de p.fluoracétanilide sur le p.fluorobromobenzène

| | | |
|---|----------|---------|
| F $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ | : 20 g. | (th) |
| F $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ | : 25 g. | (th.23) |
| CO_3K^2 | : 10 g. | |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^2$ | : 150 g. | |

Le mélange est chauffé 15 heures à reflux.

TABLEAU DES TEMPERATURES

| <u>Heure</u> | <u>Température</u> |
|--------------|--------------------|
| 1 h. | 158° |
| 2 h. | 178° |
| 3 h. | 193° |
| 4 h. | 200° |
| 5 h. | 201° |
| puis 15 h. | 200° |

Le mélange est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau pour chasser le nitrobenzène. La solution restante est extraite avec 80cc l'éther, l'éther est évaporé et le résidu visqueux est traité avec 30cc d'alcool ayant dissous 4g. de KOH. Le reflux est maintenu pendant 2 heures. Puis la diphenylamine est précipitée par coulée dans l'eau.

La p.p'difluorodiphenylamine est essorée et séchée sous pression réduite, en présence de Cl^2Ca .

Poids : 14g. Rendement 52 % de (F  NH CO CH³)
 " 48 % de F  Br)°

La p.p' difluorodiphenylamine est un produit blanc, quand il est pur, qui reste incolore par action de SO^4H^2

F : 38 - 39° $\text{EI}_7 = 182^\circ$

Recristallisable de la ligroïne légère

Dosage N : Kjeldhal

0,9458 → 10cc SO^4H^2 (f1,005) - 4,85 NaOHN(f1,122)

N % trouvé = 6,8
 N % calculé = 6,83

Dosage F

0g.4245 20cc NO^3Ag (f:1,004 N)
 Vol. SCNNH^4 (f : 1,028) 11,6 ; 11,7 ; 11,85

F % trouvé : 17,98 %
 F % calculé : 18,53 %

P.FLUOROAZOBENZENE1°) Condensation denitrosobenzène sur la p.fluoraniline

F c1ccc(N)cc1 : 5g. dans 15cc CH3CO2H

c1ccc([N+]=[N-])cc1 : 4g.8 dans 5cc CH3CO2H

Les deux solutions sont mélangées et chauffées 15mn. au bain-marie. La coloration vire à l'orange foncé. Le mélange est coulé dans 200cc d'eau. Le précipité noirâtre est essoré et mis à bouillir avec 200cc alcool à 60 %, en présence lg. de noir animal. La solution hydroalcoolique est filtrée à chaud et refroidie. Le fluoroazobenzène encore brun est recristallisé à nouveau avec 20cc d'alcool à 96%.

Poids : 9g. Rendement ; 95 % environ F : 82°5

Produit jaune clair.

Dosage F

Og.9803 20cc NO3 Ag N (f : 1,004)
 Vol. SCNNH2 (f : 1,028) : 10 ; 9,95 ; 10cc.
 F % trouvé : 9,49
 F % calculé : 9,50

Dosage N

| | | | | |
|--------|-----------------------|--------|-----|--------------------|
| 0,1891 | N ² : 24cc | 746 mm | 25° | N % trouvé : 13,85 |
| 0,1555 | 20cc | " | 25° | " : 13,85 |
| 0,1589 | 19,8cc | " | 26° | " : 13,8 |
| | | | | N % calculé : 14 |

2°) Condensation de p.fluoronitrosobenzène sur l'aniline

c1ccc(N)cc1 5g. (th) dans 15cc CH3CO2H

F c1ccc([N+]=[N-])cc1 6g.7 (th) dans 7cc CH3CO2N.

Les deux solutions sont mélangés et le traitement ultérieur est identique (nous chauffons seulement 10 mn)

Poids : 10g.5 Rendement : 90 % environ

3°) Application de la méthode de Balz et Schiemann à l'aminobenzène- diazotation -

La diazotation courante s'effectue en employant pour 100g de ClH, H2N c1ccccc1 N=N c1ccccc1

220cc ClH concentré, 2000cc eau et 20g. NO² Na.

Essai I



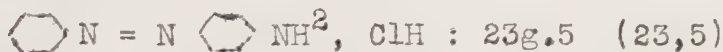
Le produit à diazoter est mis en suspension dans 5cc de ClH concentré. Par addition de solution saturée de NO²Na, on ne peut effectuer la diazotation (trop concentré)

Essai II



Le produit à diazoter est mis en suspension dans 10cc de ClH concentré + 30cc d'eau. La diazotation peut se faire. La solution rouge obtenue est filtrée et précipitée par addition de 10cc de solution saturée de BF⁴Na. Le fluoborate d'azobenzènediazonium, masse cristalline rougeâtre, est essoré, lavé avec alcool 65 % et essoré et séché sous pression réduite sulfurique.

Essai III



100cc ClH à 450g/l : 45g. (7g3)

300cc d'eau

NO² Na : 8g. (6,9).

Même procédé que dans l'essai II.



F : 140 - 142° Rendement : 79 %

Recristallisé dans l'acétone ; marron clair

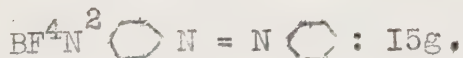
Dosage N

| | | | |
|--------|--------|-------------|------------|
| 0,2020 | 16,4cc | 749mm. 16° | N : 9,35 % |
| 0,2558 | 21,3cc | 748mm. 16°5 | N : 9,56 % |

calculé : 9,46 %

- décomposition -

Appareil ordinaire.



La composition est amorcée en un point puis est main-

tenue par chauffage au bain-huile à 150°. Le dégagement de BF_3 est terminé après quinze minutes. Le résidu est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau et livre $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} = \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$

facilement entrainable (volume des eaux 500cc)

$\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} = \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$, F : 82°5

jaune très clair

Poids : 5g.7 Rendement : 57 %

Composé identique à $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} = \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$ précédent (pas d'abaissement du point de fusion par mélange).

P.P'DIFLUOROAZO BENZENE -

1°) Condensation de p.fluoraniiline sur le p.fluoronitrosobenzène (voir Rinkes : 48)

Réactifs : 3g. $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2$ dans 9cc $\text{CH}_3 \text{CO}^2 \text{H}$

3g.3 $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}$ dans 3cc $\text{CH}_3 \text{CO}^2 \text{H}$

L'opération est effectuée de la même façon que pour le dérivé monofluoré, durée du chauffage 10 mn.

$\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} = \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{F}$, F : 107° Poids : 5g.5

jaune

Rendement 90 % environ

2°) Réduction du p. fluoronitrosobenzène

$\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}^2$: 23g.5

Na OH : 25g.

eau : 150g.

alcool : 25cc

Zn : 8g. puis 62 g.

Appareil : Ballon rond de 500cc, allongé en Y permettant l'introduction du Zn, réfrigérant oblique.

La soude est dissoute dans l'eau et la solution sodique est ajoutée au mélange d'alcool, de fluoronitrosobenzène et de

.... / ...

zinc. La poudre de zinc est alors ajoutée petit à petit. La réaction violente au début porte le mélange à l'ébullition. Celle-ci est maintenue par addition convenable de la poudre de zinc. Durée : 1 heure. Le mélange est agité fréquemment à la main. Quand la réaction se ralentit, le mélange est chauffé 30 mn. au bain-marie, puis 250cc d'alcool sont ajoutés pour dissoudre le produit de réduction. La solution est filtrée à chaud, la poudre de zinc restante est lavée par 50cc d'alcool chaud. La solution jaune obtenue est maintenue 1 heure au mélange réfrigérant. Il ne précipite presque rien. La solution est alors versée dans 500cc d'eau et le produit de réduction est isolé, essoré, lavé par 50cc d'alcool à 10 %, contenant 1% SO_4H_2 , puis par l'eau jusqu'à neutralité. Le produit est séché sous pression réduite.

Poids : 14g. Rendement 76 % environ

Point de fusion : 97° (F $\bigcirc$ N = N $\bigcirc$ F).

Point de fusion de mélange 94° - 96°

Le produit de réduction est donc constitué essentiellement par F $\bigcirc$ N = N $\bigcirc$ F et non par F $\bigcirc$ NH-NH $\bigcirc$ F

Action d'hypobromite.

100cc de Br_2 (6g.) est ajouté à une solution de 3g.8 de soude dans 45cc d'eau, refroidis à la glace. Cette solution d'hypobromite est agitée avec 45cc d'éther et 6g.6 du produit de réduction, dans une ampoule pendant 10mn. La solution étherée est décantée, l'éther est évaporé et le résidu recristallisé dans l'alcool.

Poids : 5g. F : 101° Couleur jaune

C'est de l'azobenzène difluoré, pur. Rendement 76 %.

Par action de zinc sur une solution alcoolique du F $\bigcirc$ N = N $\bigcirc$ F, la solution s'éclaircit quelque peu, mais après filtration elle brunit de nouveau et livre par refroidissement F $\bigcirc$ N = N $\bigcirc$ F. F : 98°. La réduction par le zinc

n'est donc pas assez efficace pour hydrogéner en hydrazobenzène difluoré, contrairement à ce qui se passe pour l'hydrazobenzène non substitué.

P.FLUORODIPHENYLETHER -

1°) Méthodes de condensation

) Condensation du phénate de potassium sur le p.

| | | |
|--|--------------------------------------|---|
| phénol | 12g. |) |
| C_6H_5OK | 33g. (correspond à 23,2 C_6H_5OH) | |
| Br  F | 36g. (th) | |
| Cu | 0g.3 | |

(th. 19,3 de phénol)

Le phénate est préparé par fusion dans une capsule, chauffée au bain d'air, de 50g. de phénol et 30g. de potasse, le mélange est ensuite chauffé au bain de sable jusqu'à ébullition du phénol en excès. Par refroidissement, le mélange prend en masse, le phénate est essoré et pulvérisé au mortier Poids : 70g.

Le mélange des réactifs est chauffé à reflux dans un ballon chauffé au bain de sable. (température de la masse 140°). La solution rougit fortement et il se dépose un produit cristallin de Br K. Finalement la température atteint 190° ; elle est maintenue 3h.30. Le mélange est alors coulé dans une solution alcaline et entraîné à la vapeur d'eau. Les produits organiques entraînés sont décantés, séchés et distillés.

1er Essai

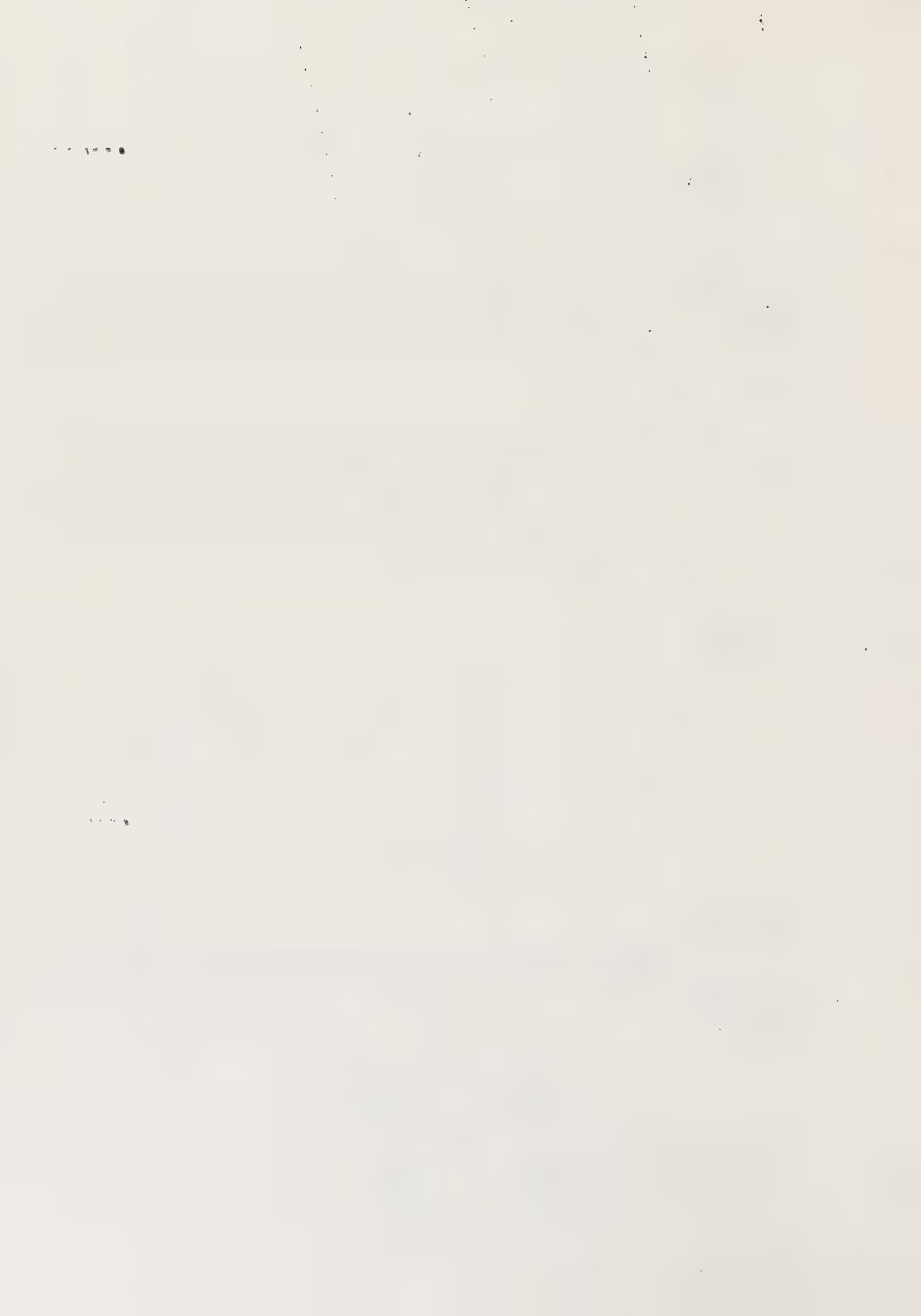
| <u>Temp.</u> | <u>Poids</u> | <u>Produits</u> |
|---------------|--------------|---|
| $< 252^\circ$ | 4g. | Br  F et traces  O' F |
| 252 - 258 | 21g. |  O F |
| résidu | 2g. | |

Rendement 61 %

2ème Essai

Opération identique, mais chauffage du mélange réactionnel 5h. à 195° , l'entraînement à la vapeur d'eau est prolongé

| | <u>Temp.</u> | <u>Poids</u> |
|-----------|---------------|--------------|
| P : 740mm | $< 254^\circ$ | 2g. |
| | 254-255 | 28g.5 |
| | $> 255^\circ$ | 2g. |



Dosage F

Og.7100 20cc NO³ AgN (f : 1,004)

Vol. SCNNH⁴ (f : 1,028) : 12,15; 12,2 ; 12,25

Og.4357 20cc NO³ AgN (f : 1,004)

Vol. SCNNH⁴ (f : 1,028) : 15,5; 15,5 ; 15,05

F % trouvé : 10,09 et 9,94

F % calculé : 10,11

d₄¹⁶ : 1,1523 n₄¹⁶ 1,5315

(R M observée : 50,52

) " calculée : 50,31

β) Condensation de fluorophénate de potassium sur le bromobenzène

 Br : 33,4

F  OH : 23g. (22,4)

KOH : 13g. (11g.2)

Cu : 0g.3

Le fluorophenol et la potasse sont finement broyés et ajoutés au bromobenzène. Le mélange est chauffé 6 h. à 195°, puis coulé dans une solution sodique et entraîné à la vapeur d'eau. Les produits organiques entraînés sont séparés et extraits pour 50cc d'éther et distillés.

| Temp. | Poids | Produits |
|------------|-------|---|
| < 50 | | éther |
| 50 - 100 | 0 | |
| 100 - 130° | 24g. |  Br |
| > 130 | 0 | |

Done, il ne s'est pas produit de F  O .

.../...

2) Application de la réaction de Balz et Schiemann

a) Préparation de H^2N --

1°) Préparation de O^2N -- : condensation de phénate de potassium et de p.chloronitrobenzène

C^6H^5OK : 35g. (corresp. à 25g. C^6H^5OH)

C^6H^5OH : 35g. (th.: 21g.)
 Cl  NO^2 : 35g. (th.: 35g.)

Appareil : ballon fond rond, réfrigérant ascendant chauffage par bain d'huile.

Le mélange est chauffé 4h. à 150° . Il est ensuite coulé dans 200cc de soude à 20 % et soumis à un entraînement à la vapeur d'eau, pour récupérer Cl  NO^2 non entré en réaction

(poids : 12g.5). La liqueur-mère laisse cristalliser, par refroidissement, le dérivé nitré cherché. O^2N -- est recueilli, recristallisé trois fois dans l'alcool par portions de 50cc.

Poids de O^2N -- : 27g. Rendement de Cl  NO^2 : 80%

Cristaux durs jaunâtres ; F : 60° (litt. 61°)

2°) Réduction de O^2N -- par l'étain et l'acide chlorhydrique.

- NO^2 : 27g. (th. 27g.)

Sn : 45g. (th. 43g.)

120cc ClH à 450g./l : 54g. (th. 32g.)

Alcool : 150cc

Le mélange réactionnel ci-dessus est maintenu à reflux pendant 5h., l'alcool est alors distillé et la liqueur-mère est coulée dans 100g. de NaOH technique, de telle sorte qu'une partie de l'acide stannique se redissolve.

La solution est extraite 3 fois avec 80cc d'éther. Les couches étherées sont rassemblées, lavées, décantées et séchées ; l'éther est ensuite évaporé et le dérivé aminé ainsi obtenu, est purifié par recristallisation avec 80cc d'eau, puis avec 80cc ligroïne.

Le chlorhydrate est préparé en additionnant à la base, 50cc ClH à 450g./l et 50cc d'eau, chauffant et refroidissant

68 %. Poids de c1ccc(cc1)Oc2ccccc2N, ClH : 19g. Rendement de c1ccc(cc1)Oc2ccccc2N 2

b) Diazotation de c1ccc(cc1)Oc2ccccc2N

c1ccc(cc1)Oc2ccccc2N, ClH : 19g. (th. : 19)

15cc de solution NaNO_2 : 7g. (th : 5,8)

18cc de ClH conc. : 8g. (th.: 3g.)

H_2O : 20g.

Le chlorhydrate est mis en suspension dans eau + ClH; la diazotation est effectuée lentement, sous forte agitation. La solution/diazotation est filtrée, puis additionnée de 30cc de solution saturée de BF_4Na . Le fluoborate de diphénylétherdiazonium-4 précipite sous forme de cristaux rosâtres. Le lavage est effectué par 20cc d'alcool méthylique à 80 % (ce fluoborate de diazonium est relativement soluble dans l'alcool). Le produit est séché 48h. sous pression réduite sulfurique.

Poids de BF_4N_2 c1ccc(cc1)Oc2ccccc2 : 11g. Rendement : 46 %

F : 138°

Dosage azote

0,4053 $\rightarrow$ 35cc 2 N_2 (743mm, 19°)

N % calculé : 9,86 %

N % trouvé : 10,02 %

c) décomposition du fluoborate de diphényléther-diazonium-4

5g.6 de produit sont placés dans un petit ballon, puis à l'aide d'une petite flamme le mélange est fondu avec précaution, puis chauffé à température plus élevée. Vers 170° le fluorure de bore se dégage brutalement. Quand il s'est totalement dégagé le produit contenu dans le ballon est repris par 50cc d'éther. L'éther est séché évaporé, le résidu est distillé et recueilli entre 240 et 275°.

Poids : 2g. d¹⁸₄ 1,1516 Rendement : 55 - 60 %.

P.P'DIFLUORODIPHENYLETHER

Ce composé n'a pas pu être préparé. Nous notons l'essai d'application de la réaction de Balz et Schiemann à la diamine



1°) Préparation de diaminodiphényléther1°/ préparation de dinitrodiphényléther

50g. de p.nitrophénol (F: 115°) sont dissous dans 300cc d'eau tiède et additionnés de CO_3K_2 jusqu'à non effervescence. La solution est alors concentrée jusqu'à ce que le nitrophénate commence à précipiter. La solution est refroidie, et le nitrophénate jaune orange obtenu est séché à l'étuve pendant un jour, à 135°. Il perd son eau de cristallisation et fournit $\text{O}^2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OK}$ anhydre.

Poids : 44g.2

Rendement : 70 %

162g. de p.chloronitrobenzène sont chauffés à reflux à 230° dans un ballon chauffé par un bain de plomb. $\text{O}^2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OK}$, finement pulvérisé est introduit petit à petit dans le mélange bouillant. Le mélange est fortement agité, durée de l'addition : 45 mn., le chauffage est maintenu 5h. (T finale : 245°). La masse refroidie est versée dans l'eau pour éliminer KCl qui a précipité. Par entraînement à la vapeur d'eau, $\text{Cl} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}_2$ en excès est éliminé (122g. récupérés). La liqueur mère cristallise par refroidissement et fournit 65g. de $\text{O}^2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}_2$. Celui-ci est marron et forme des cristaux durs. Il est séché à 85°, recristallisé dans 200cc d'alcool, puis par 200cc de benzène (en 3 fois).

F : 143 - 144° (litt. 141 - 143°) jaune marron.

Poids 47g. Rendement de $\text{KO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}_2$ 72 %" de $\text{Cl} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}_2$ 70 %2°/ réduction du dinitrodiphényléther $\text{O}^2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}_2$: 47g.

Sn : 142g. (th.: 140g.)

230cc ClH concentré: 103g.5 (th.: 92g.)

alcool à 96° : 100cc

Le dérivé nitré est dissous dans l'alcool, puis on ajoute l'étain et l'acide chlorhydrique et le mélange est chauffé à reflux pendant 8h. Par addition de 50cc d'eau et refroidissement, le sel double d'étain et d' amino précipite. Il est séparé, essoré et remis en suspension dans 500cc d'eau. Un courant d' H_2S est introduit dans la solution à 40° jusqu'à précipitation totale du sulfure d'étain. (assez long par suite de la quantité importante de Sn.)

.../...

Le sulfure d'étain est séparé, essoré et lavé en 3 fois avec 500cc d'eau bouillante. Toutes les eaux de lavage sont jointes à la liqueur-mère, et l'ensemble est additionné de 100cc de soude technique.

La diamine est extraite avec 100cc d'éther. La couche étherée est séchée, l'éther est évaporé et le résidu recristallisé à partir d'eau chaude, puis avec 100cc de benzène.

H^2N  O  NH^2 : 19g.5 Rendement : 53 %

Presque incolore F : 186 - 187°

2°) Essais de préparation du fluoborate de diphénylôther bis diazonium -4-4'.

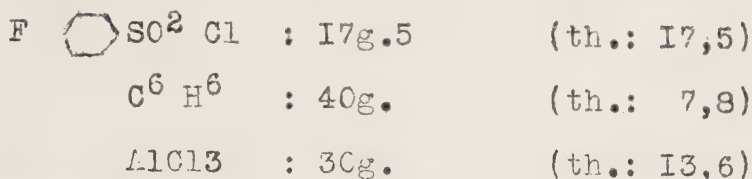
1g. de dérivé diaminé est chauffé dans un tube à essai avec 5cc de ClH concentré, puis refroidi, le chlorhydrate précipite. La suspension, maintenue à 0°, est diazotée avec une solution saturée de NO^2Na . Après filtration, une partie aliquote est versée dans 5cc de solution saturée de BF_4Na et une autre est additionnée de 5cc de solution saturée de BF Na . Pas de précipitation même en maintenant au mélange réfrigérant.

L'essai est répété sur des quantités 10 fois plus grande. Il n'y a toujours pas de précipitation, même : en versant dans l'alcool, ou : en ajoutant de l'alcool. Le fluoborate, s'il existe est beaucoup trop soluble.

-:-:-:-:-

P.FLUORODIPHENYLSULFONE.

1°) Condensation du chlorure de p.fluorobenzènesulfonyle sur le benzène.



Appareil : ballon à 3 tubulures, réfrigérant à reflux, thermomètre, flacon absorbeur pour ClH.

Le sulfochlorure et le benzène sont placés dans un ballon de 80cc et le mélange est chauffé à 70°, on fait tomber alors petit à petit le chlorure d'aluminium. ClH se dégage, la température se maintient à 40°. Pour terminer, on porte une heure au bain-marie. Le mélange réactionnel est coulé dans 500cc ClH 20 % et le benzène en excès est entraîné à la vapeur d'eau. (15g. récupéré).

La sulfone restant dans le ballon est légèrement colorée en brun. Elle est isolée, lavée à l'eau tiède, et séchée sous pression réduite sulfurique.

$\text{F} \text{ } \bigcirc \text{SO}^2 \text{ } \bigcirc$ 20g. Rendement (de $\text{F} \text{ } \bigcirc \text{SO}^2 \text{Cl}$) : 86 %.

Recristallisation avec 10 fois son poids d'alcool. Cristaux blancs, nacrés, forme d'aiguilles.

F : 113°

Dosage du soufre : (par fusion alcaline oxydante)

0g.0923 $\rightarrow$ 0,0914 $\text{SO}^4 \text{Ba}$

S % calculé : 13,56

S % trouvé : 13,60

Dosage du fluor

0g.4766 $\rightarrow$ 20cc $\text{NO}^3 \text{Ag}$ 1,004 N/10

Vol. SCNNH^4 1,028 N/10 (15,6; 15,6; 15,7).

F % calculé : 8,05

F % trouvé : 8,0

2°) Condensation de chlorure de benzènesulfonyle sur le fluorobenzène

| | | | |
|----------------|---|------|------------|
| $C^6H^5SO^2Cl$ | : | 7g.9 | (th : 7,9) |
| C^6H^5F | : | 20g. | (th : 4,8) |
| $AlCl^3$ | : | 15g. | (th : 6,8) |

Appareillet opération similaires.

C^6H^5F récupéré : 8g.5

$F C^6H^4 SO^2 C^6H^5$: 10g. Rendement de $C^6H^5SO^2Cl$: 86 %

" C^6H^5F : 21 %

Après recristallisation dans l'alcool, la fluorodiphénylsulfone obtenue fond au même point que la précédente (113°) et ne présente pas de dépression par mélange/

P.P'DIFLUORODIPHENYLSULFONE

Condensation de chlorure de P;fluorobenzènesulfonyle sur le fluorobenzène.

| | | | |
|----------------------------|---|------|-------------|
| $F \langle \rangle SO^2Cl$ | : | 9g. | (th : 9g.) |
| C^6H^5F | : | 20g. | (th : 4g.8) |
| $AlCl^3$ | : | 15g. | |

Appareil et opération similaires.

C^6H^5F récupéré : 10 g.

$F \langle \rangle SO^2 C^6H^4 F$: 12g. Rendement de $F \langle \rangle SO^2Cl$: 91 %

" de $F C^6H^5$: 46 %

La sulfone difluorée est recristallisée dans 12 fois son poids d'alcool.

F : 101°

Petits losanges blancs, translucides.

Dosage du soufre (par fusion alcalino oxydante).

$0g.1758 \rightarrow 0,1573 SO^4Ba$
 S % trouvé : 12,28 %
 S % calculé : 12,56 %

Dosage du fluor :

Og. 6325 → 20cc NO^3/Ag 1,004 N

Vol. SCNNH^4 1,028 N : 10; 9,9; 10,05

F % calculé : 14,96

F % trouvé : 14,72; 14,87; 14,64

-:-:-:-:-:-:-:-

B I B L I O G R A P H I E

=====

| | | | | |
|----|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 1 | Alway | J. Am. ch. Soc. | <u>24</u> | I.062 (1902) |
| 2 | Angeli Valori | R.A.L.(5) <u>21</u> | I 184 | Beilstein XVI, 1er sup. p. 221 |
| 3 | Baeyer | Ber. | <u>6</u> | 221 (1873) |
| 4 | Bamberger | Ber. | <u>29</u> | 103 (1896) |
| 5 | Baslor | Ber. | <u>16</u> | 2.714 (1883) |
| 6 | Blythe et C° (Bondley et Catlow) | E.P. 446.450 | | (1936) |
| 7 | Boescken | Rec.tr.ch.P.B. | <u>30</u> | 138 (1911) |
| 8 | Bristish Thomston-Houston | EP 433.072 | | (1935) |
| 9 | Buehler Masters | n J. Org.chem. | <u>4</u> | 262 (1939) |
| 10 | Cook | J. Am. ch. Soc. | <u>32</u> | I285-94 (1910) |
| 11 | Elenevski et Artamanova | J. Gen.chem. | <u>8</u> 507; | CA <u>32</u> 7904 |
| 12 | le Fèvre et Turner | J. chem. Soc. | <u>1927</u> | III13 |
| 13 | Fischer | Ann. | <u>190</u> | 174 (1878) |
| 14 | Fischer et Hepp | Ber. | <u>19</u> | 2994 (1886) |
| 15 | Friedel et Crafts | Bul. | <u>27</u> | 530 (1877) |
| 16 | Friedel et Crafts | Bul. | <u>41</u> | 324 (1884) |
| 17 | Gen. électr. C° | USP 2012-302 | | (1927) |
| 18 | Goldwaite | J. Am. ch. Soc. | <u>30</u> | 448 (1908) |
| 19 | Gramm | Ber. | <u>25</u> | 303 (1892) |
| 20 | Hazeusmann Teichmann | Ber. | <u>29</u> | I448 (1896) |
| 21 | Henne, Leicester | J. Am. ch. Soc. | <u>60</u> | 864 (1938) |
| 22 | Hermann | Ber. | <u>8</u> | 918 (1872) |
| 23 | Hermann, Mentha | Ber. | <u>19</u> | I687 (1886) |
| 24 | Hiazath, Narayana, Menon | | C <u>28</u> I | 501 (1928) |
| 25 | Hoffmeister | Ann. | <u>159</u> | 208 (1871) |
| 26 | Hopf, le Fèvre | J. chem. Soc. | <u>1939</u> | I067 (|
| 27 | Ikuta | Ann. | <u>243</u> | 274 (1888) |
| 28 | Jacobson, Loeb | Ber. | <u>36</u> | 4090 (1903) |
| 29 | King | J. chem. Soc. | <u>117</u> | 988 (1920) |
| 30 | Kirwood, Dacey | Can. j. Research | <u>24B</u> 69 | (1946); CA <u>46</u> 5717 |
| 31 | Lachmann | Ber. | <u>33</u> | I026 (1900) |
| 32 | Lavaux, Lombard | Bul. | <u>7</u> | 739 (1910) |
| 33 | Low, Perkin | Ann. | <u>93</u> | I637 (1855) |
| 34 | Mailhe, Murat | Comptes rendus | <u>154</u> | 602 (1912) |
| 35 | Mailhe, Murat | Bul. (4) | <u>11</u> | 329 (1912) |
| 36 | Meyer, Volrlander | Ann. | <u>320</u> | I29 (1902) |
| 37 | Montagne | Rec.tr.ch.P.B. | <u>25</u> 377, 390, 412 | (1906) |
| 38 | Montagne | Rec.tr.ch.P.B. | <u>26</u> 267 | (1907) |
| 39 | Nastjukow, Andrejew | J. Rus. Phys. chem. Soc. | <u>47</u> 553 | (1916); C <u>16</u> I 935 |
| 40 | Nastukoff, Scheljagin | J. prakt. | <u>119</u> | 303 (1928) |
| 41 | Oda, Tamura | Bull. Inst. Phys. chem. Research. | <u>16</u> 973 | (1937) |
| | | (Tokyo) | C.A. <u>37</u> | 5631 |
| 42 | Olivier | Rec.tr.ch.P.B. | <u>33</u> | 247 (1914) |
| 43 | Olivier | Rec.tr.ch.P.B. | <u>35</u> | 116 (1916) |

.../...

| | | | | | |
|----|----------------------------|---|------------|--------------------------|---------------|
| 42 | Olivier | Rec.tr.ch.P.B. | <u>35</u> | I71 | (1916) |
| 45 | Otto, Beckurts | Ber. | <u>11</u> | 2066 | (1878) |
| 46 | du Pont de Nemours | USP 2.238.242 | | | (1941) |
| 47 | Radziewanoski | Ber. | <u>28</u> | 1133 | (1895) |
| 48 | Rinkes | Chem. Weekb. <u>11</u> 952; C <u>14</u> | | 11 | 1432 |
| 49 | Schnitzpahn | J. prakt. (2) | <u>65</u> | 316 | (1902) |
| 50 | Schütz | Ber. | <u>17</u> | 465 | (1884) |
| 51 | Shoryginkizber Hagulyauts | C.A. | <u>36</u> | 3792 | (1942) |
| 52 | Speer, Hill | J.org.chem. | <u>2</u> | 139 | (1937) |
| 53 | Staedel | Ann. | <u>283</u> | 149 | (1894) |
| 54 | Suter, Green | J.Am.ch.Soc. | <u>59</u> | 2578 | (1937) |
| 55 | Tollens | Ber. | <u>18</u> | 3309 | (1895) |
| 56 | Tschitschibabine, Schesler | J.Rus.Phys.Chem.Soc. | <u>56</u> | 149 | (1925) |
| 57 | Ullmann, Sponagel | Ann. | <u>350</u> | C <u>26</u> I <u>919</u> | 83-107 (1906) |
| 58 | Ullmann, Sponagel | Ann. | <u>355</u> | 339 | (1907) |
| 59 | Weiler | Ber. | <u>32</u> | 1053 | (1899) |
| 60 | Werigo | Ann. | <u>165</u> | 190 | (1873) |
| 61 | Willgerodt | Ber. | <u>14</u> | 2636 | (1881) |
| 62 | Willgerodt | Ber. | <u>15</u> | 1004 | (1882) |

-:-:-:-:-

PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES FLUORES

Nous avons rassemblé, dans un certain nombre de tableaux placés à la fin de ce chapitre, les différentes valeurs des constantes physiques des composés nouveaux, que nous avons préparés, auxquelles nous avons joint, à titre comparatif, celles des composés non substitués correspondants et celles de certains composés halogénés correspondants.

A l'aide de ces valeurs, nous pouvons comparer nos résultats aux différentes indications de la littérature, relatives aux propriétés physiques des composés fluorés.

I - DENSITE -

L'introduction d'un atome de fluor dans une molécule n'accroît que faiblement sa densité. Ce fait est en relation avec le faible volume qu'occupe l'atome de fluor.

D'après Klen et Schiemann (26), l'accroissement ΔV du volume moléculaire V (quotient du poids moléculaire par la densité) prendrait les valeurs suivantes pour les substitutions indiquées :

| | | | | |
|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---|------------------------------|
| : | : | : | : | : |
| : RH $\longrightarrow$ RF | : RF $\longrightarrow$ R-Cl | : R-Cl $\longrightarrow$ R-Br | : | : R-Br $\longrightarrow$ R-I |
| : | : | : | : | : |
| : + 3 | : + 7 | : + 3 | : | : + 5cc |
| : | : | : | : | : |

Dans notre cas, nous avons pu faire les observations suivantes :

1°) cas de la série du diphenylméthane (voir tableau I)

(Volume moléculaire $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ 166cc5 (16° par extrap.)
) " $p.F. \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ 170cc2 (16°)
 (l'augmentation V est donc égale à 3,7cc par atome de fluor

(Volume moléculaire $F \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot F$ 176cc9 (16°)
 " $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ 192cc4 (16° par extrap.)
 (préparé par une méthode semblable)
 l'augmentation V est donc égale à 7,8cc par atome de chloro

2°) cas de la série du diphenyléther,

Volume moléculaire : $C^6H^5.O.C^6H^5$: 158cc6 (16° par extrap.

p.F. $C^6H^4.O.C^6H^5$: 162cc3 (16°)

p.Cl. $C^6H^4.O.C^6H^5$: 169cc2 (15°)

p.Br. $C^6H^4.O.C^6H^5$: 171cc1 (13°)

Donc pour $RH \longrightarrow RF$ $\Delta V = 3,7cc$

$RF \longrightarrow RCl$ $\Delta V = 6,9cc$

$RCl \longrightarrow RBr$ $\Delta V = 1,9cc$ (erreur probable des données)

En conclusion, les variations du volume moléculaire sont à peu près de l'ordre de grandeur (sensiblement supérieures) indiqué par Klemm et Schiemann.

Cependant, il ne faut attacher qu'une importance relative à ces résultats, car on sait que la règle d'additivité des volumes atomiques des constituants d'une molécule est loin d'être absolue.

II - REFRACTION ATOMIQUE DU FLUOR -

Schiemann indique (52), qu'en série aromatique, la valeur de la réfraction atomique du fluor pour la raie D du sodium était en moyenne de :

0,997.

A l'aide des tableaux correspondants, nous avons calculé, pour certains de nos produits, cette réfraction atomique du fluor. Nous avons opéré ainsi :

Soit : R_{AH} = réfraction moléculaire du composé non substitué

R_{AF} = " " du composé fluoré

R_H = " " atomique de l'hydrogène

Nous avons pris pour R_H la valeur 1,100 ; et pour R_{AH} la réfraction moléculaire observée, déduite des constantes fournies par les auteurs.

Nous avons ainsi trouvé :

1°) pour $F.C^6H^4.CH_2.C^6H^5$ (voir tableau I)

$$R_F = 55,23 \text{ à } 55,03 + 1,100 = \underline{1,30}$$

$$\text{et } R_F = 55,18 - 55,03 + 1,100 = \underline{1,25}$$

.../...

2°) pour $F.C^6H^4.CH^2C^6H^4.F$ (voir tableau I)

$$2 R_F = 54,89 - 55,03 + 2,200 = 2,06 \text{ soit } R_F = \underline{1,03}$$

3°) pour $F.C^6H^4O.C^6H^5$ (voir tableau II)

$$R_F = 50,52 - 50,64 + 1,100 = \underline{0,98}$$

4°) pour $F.C^6H^4.CH^2Cl$ (voir tableau IV)

$$R_F = 35,17 - 35,72 + 1,100 = \underline{0,55}$$

Ces résultats sont donc en concordance relative avec la valeur 0,997 indiquée par Schieman.

Il est à noter cependant, que la très faible valeur de la réfraction atomique du fluor (la plus petite connue) n'autorise pas une grande précision dans sa détermination par la méthode que nous avons utilisée, ce qui explique les écarts remarqués.

III- POINT d'EBULLITION -

L'introduction du fluor dans une molécule accroît le point d'ébullition, mais souvent d'une façon presque insensible.

(voir exemples : tableaux I, II, III, IV)

IV - POINT DE FUSION -

L'action du fluor sur les points de fusion est plus marquée, elle est cependant toujours très inférieure à celle des autres halogènes. Aucune loi générale ne peut être dégagée.

(voir exemples : tableaux I, III, V, VI, VII).

En conclusion, l'action d'une substitution fluorée sur les propriétés physiques d'un composé aromatique de la série étudiée* (le fait est d'ailleurs général) est toujours inférieure à celle des autres substitutions halogénées. C'est ainsi que les composés fluorés sont généralement plus proches, en ce qui concerne les propriétés physiques, des dérivés non substitués que des dérivés halogénés correspondants.

* NOTE : Dans le tableau VI, on pourra également remarquer la faible influence du fluor sur la couleur des dérivés de l'azobenzène.

.../...

Search Filter Sort Page of Items per page

$$\text{X} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{X}'$$

$\text{O Cl C}^6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}^6\text{H}_4\text{Cl}$ préparé par action CH_2O sur Cl
 $\text{O F C}^6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}^6\text{H}_4\text{F}$ préparé par action CH_2O sur F

000 1000

000 1000

PROPRIETES PHYSIQUES DES DERIVES

HALOGENES DU DIPHENYLETHER

X O X

| X | X' | Fusion | t | densité | t | indice de réfrac-
tion | P | Ebulli-
tion |
|----|----|--------|----------|------------------|---------|---------------------------|-----|-----------------|
| Br | Br | 53 | | | | | | 338-340° |
| H | Br | | 13 | 1,4493 | D | 1,621 | | |
| H | Cl | | 15 | 1,2026 | D | 1,599 | | 284-285° |
| Cl | Cl | | 12 | 1,3164 | D | 1,611 | | 312-314° |
| H | F | | 16
4 | 1,1523 | I6
D | 1,5315 | 740 | 254-255° |
| H | H | 27° | 20
24 | 1,0728
1,0744 | I1
D | | 760 | 259° |
| | | | | | | 1,5826 (liq.) | | |

T A B L E A U III

DIPHENYLAMINE ET DERIVES HALOGENES X NH X¹

| X:X' | Fusion | Pression | Ebullition |
|-------|--------|-----------|--------------|
| H:H | 54° | 760
22 | 302°
179° |
| H:Cl | 74° | 726 | 334° |
| H:F | 36° | 748 | 290° |
| Br:Br | 107° | | |
| F:F | 39° | I7 | I82° |

T A B L E A U IV

CHLORURES DE BENZYLE ET DE P.FLUOROBENZYLE

Réf.

| | Ebullition | Indice | Densité | |
|----------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|----|
| $C^6H^4 CH^2 Cl$ | E760 : 179° | $n_{4}^{15} : 1,5415$ | $d_{4}^{15} : 1,1138$ | B. |
| | E22 : 78° | | | B. |
| | E17 : 74° | | | B. |
| $p.F.C^6H^4 CH^2 Cl$ | E24 : 86-85° | $n_{4}^{20} : 1,5144$ | $d_{4}^{20} : 1,2257$ | |
| | E20 : 76° | ----- | ----- | |
| | E15 : 69-70° | ----- | ----- | |

B = références du Beilstein

T A B L E A U V

CIPHENYLSULFONE ET DERIVES P. ET P.P'FLUORES

| | Fusion |
|----------------------------------|------------|
| $C^6H^5 .SO^2 .C^6H^5$ | 124 - 126° |
| $p.F.C^6H^4 .SO^2 .C^6H^5$ | 113° |
| $p.p'.F.C^6H^4 .SO^2 .C^6H^4 .F$ | 101 |

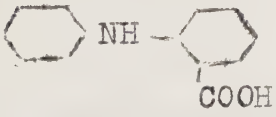
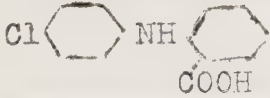
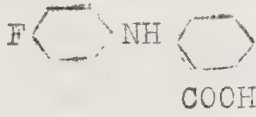
T A B L E A U VI

DERIVES AZOBENZENE X N = N X'

| X | X' | Fusion | Couleur |
|----|----|---------------|--------------|
| H | H | 68° | jaune orangé |
| H | Cl | 88-91° | " " |
| H | Br | 88° | rouge orangé |
| H | I | 105° | marron |
| H | F | 88°5 | jau ne clair |
| Cl | Cl | 187°5 - 188°5 | jaune |
| Br | Br | 205° | jaune |
| I | I | 237° | rouge |
| F | F | 101° | jaune |

T A B L E A U VII

DERIVES DE L'ACIDE O.PHENYLAMINO BENZOIQUE

| | |
|---|-----------------------|
|  | <u>Fusion</u>
184° |
|  | 171° |
|  | 199° |

RECHERCHE ET DOSAGE DU FLUOR
DANS LES COMPOSES ORGANIQUES

D'une façon générale, les méthodes habituellement utilisées pour la recherche et le dosage des halogènes dans les composés organiques sont difficilement applicables au cas des composés fluorés. Ceci résulte : d'une part, du fait que le fluor est généralement très fortement lié au carbone, et, d'autre part, du fait que les composés fluorés minéraux formés présentent des propriétés physiques et chimiques différentes de celles des autres composés halogénés.

A) RECHERCHE DU FLUOR.

1°) L'essai de Beilstein, basé sur la coloration de la flamme par les halogénures de cuivre, est applicable aux dérivés fluorés, après la modification qu'ont indiquée Piccard et Montmollin (48,49). (Se reporter à la partie expérimentale pour les détails).

Cet essai est cependant moins sensible que pour les autres halogènes et est évidemment inapplicable en présence de ceux-ci. Il est surtout avantageux dans le cas de composés gazeux ou très volatils.

2°) Si la substance n'est pas trop volatile, la méthode de Dimroth et Bockenüller (12); spécifique du fluor, est recommandée pour sa sensibilité. Elle consiste à brûler la substance par le mélange sulfochronique, en présence de verre. Il se forme du tétrafluorure de silicium qu'on caractérise par l'anneau de silice qu'il forme au contact d'une goutte d'eau. En présence de chlore, il est préférable d'utiliser le peroxyde de manganèse comme oxydant, pour éviter la formation de chlorure de chromyle CrO_2Cl_2 qui diminue la tension superficielle de la goutte d'eau, le contour n'est plus net et la sensibilité est moindre.

La sensibilité des réactions précédentes est généralement suffisante. Il est souvent plus utile d'effectuer une recherche quantitative du fluor d'après des méthodes ci-dessous exposées

B) DOSAGE DU FLUOR

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-après les références principales des tableaux relatifs au dosage du fluor dans les composés organiques.

Minéralisation.

1°) Méthodes par oxydation

- a) combustion dans l'oxygène (4, 31, 32, 37, 43, 44)
- b) fusion avec Na_2O_2 (12, 12, 28, 41, 45, 55)
- c) oxydation alcaline (3)

2°) Méthodes par réduction

- a) combustion dans l'hydrogène (8, 57)
- b) fusion avec un métal alcalin (1, 29, 17, 46, 47, 50, 25 51, 56, 14)
- c) action d'un métal alcalin et d'un solvant organique (61, 62).
- d) action du sodium dans l'ammoniac liquide (36, 60)

3°) Méthodes basées sur la fusion alcaline

- a) par la chaux (2, 5, 10, 11, 16, 21, 33, 51, 54, 57).
- b) par le carbonate de sodium (6)

4°) Méthodes basées sur la transformation de la silice

(7, 15, 19, 30, 37, 42).

5°) Méthodes hydrolytiques

(20, 31, 34, 37, 58, 59).

Sans entreprendre la critique de ces différentes méthodes, il faut signaler cependant, qu'aucune méthode n'est absolument générale. Les plus importantes sont celles d'Elving Ligett (14) (actions d'un métal alcalin, dans un tube scellé vide d'air), de Nichols, Olsen (fusion avec un peroxyde) (41), de Kimball, Tufts (action du potassium sous pression, dans une bombe de nickel) (25) de Bockmüller (oxydation par l'oxygène, en présence d'un peu d'ammoniac, dans un appareillage en platine) (4), enfin de Vaughn, Nieuwland (60) que nous avons utilisée ; déshalogénéation par le sodium au sein de l'ammoniac liquide.

Cette méthode a été utilisée récemment par Miller et ses collaborateurs (36) pour doser les composés perfluorés.

.../...

(-)

Dosage de l'ion F

Après minéralisation, le fluor est à l'état ionique, on peut le doser en particulier :

1°) Sous forme de F^2Ca

Il faut alors tenir compte de sa solubilité dans l'eau (27) : 16mg par litre. Bockemüller indique d'utiliser pour ce dosage, de l'eau saturée de fluorure de calcium (4,40) ce qui évite des corrections souvent importantes. La solubilité du fluorure de calcium dans l'acide acétique (13,39) et l'absorption d'acétate de calcium par F^2Ca (35) sont également des sources d'erreurs.

Nous n'avons dosé le fluor de cette façon, que dans le cas du difluorodiphénylméthane.

2°) à l'aide de nitrate de thorium

Cette méthode s'est montrée inapplicable. Le virage, n'est plus net en présence des sels étrangers résultant du traitement préliminaire de minéralisation.

3°) Sous forme de fluorochlorure de plomb

Le fluor est précipité sous forme de $PbFCl$, dans des conditions bien déterminées de température, dilution, acidité et concentration en ion $Cl^{(-)}$.

$PbFCl$ est redissous et le chlore est dosé par la méthode de Charpentier Volhard.

PARTIE EXPERIMENTALE

A) RECHERCHE DU FLUOR

1°) Essai de Beilstein :

On introduit dans un tube à combustion de forme indiquée ci-contre, un cylindre de papier filtre imbibé de liquide à analyser. L'air saturé de vapeurs du liquide descend dans le tube et sort à l'extrémité inférieure par un petit tube effilé et recourbé. On allume le gaz à la sortie. Dans cette flamme on place un petit treillis de cuivre au-dessus duquel on approche la flamme non éclairante d'un Bunsen. On obtient une belle coloration verte.



.../...

2°) Essai de Dimroth, Bockemuller :

10 à 20 milligrammes de substances, correspondant à 0,5mg de fluor sont introduits dans un tube à essai. On ajoute SO_4H_2 concentré et du $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ pulvérisé. L'oxydation est immédiate (on chauffe parfois un peu) la présence de fluor est déjà décelée par le fait que SO_4H_2 ne mouille plus le verre, le film d'acide se déchire facilement. A l'aide d'une baguette de verre graissée, on présente une goutte d'eau au sommet du tube à essai, à 1 cm de l'extrémité. Il se forme alors un anneau de silice.

B) DOSAGE DU FLUOR -

1°) minéralisation :

0g.500 de produit à doser, pesé dans une ampoule scellée, sont introduits dans 30cc de NH_3 liquide contenus dans un gros tube à essai, refroidi dans un vase Dewar, par un mélange acétone-neige carbonique. L'ampoule est brisée et du sodium en lamelles est introduit progressivement. Il se forme tout d'abord une coloration bleue (due au sodammonium) qui disparaît par agitation avec une baguette de verre. Du sodium est encore ajouté jusqu'à coloration bleue persistante. La réussite de l'opération dépend essentiellement de la façon avec laquelle les produits en réaction sont en contact. Il est donc utile d'agiter constamment, et parfois d'ajouter un tiers corps, miscible à l'ammoniaque et au composé dosé (par ex: éther, aniline).

L'ammoniaque est alors évaporée et le contenu du tube est versé dans 10cc d'alcool à 95 %, pour détruire le sodium en excès. L'intérieur du tube à essai est lavé à l'eau distillée chaude et l'ion $\text{F}(-)$ est dosé.

2°) Dosage de l'ion $\text{F}(-)$

a) sous forme de F^{2}Ca

La solution est additionnée de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ jusqu'à acidité, puis de 13cc d'une solution de Cl_2Ca à 10 %. Le précipité colloïdal se rassemble en portant la solution à l'ébullition. Après décantation, le précipité est lavé à l'acétone, séché et pesé. Le volume des eaux de lavage est mesuré pour tenir compte des corrections de solubilité.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$

0g.9241

Poids F^{2}Ca : 0,3621 + 0,004

F % trouvé : 19,30 F % calculé : 19,20

.../..

3) par le $(\text{NO}^3)^4 \text{Th}$

J'utilise une solution de $(\text{NO}^3)^4 \text{Th}$ étalonnée, telle que 1cc — 0,992 mg de F.

La solution à doser est additionnée de 6 gouttes d'une solution d'alizarine sulfonate de sodium (lg. dans 150cc CH^3OH et complété à 250cc avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$). Il se produit une coloration orange. 1cc de solution aqueuse de $\text{CH}^2\text{Cl COOH}$ (9,448 g/l) sont ajoutés et le $(\text{NO}^3)^4 \text{Th}$ est coulé goutte à goutte. L'rlenmeyer de 250cc servant au dosage est éclairé par côté, on agite constamment et fixe du regard la solution dosée. Il se forme petit à petit un précipité de ThF^4 légèrement rose. Le virage est observé au moment où toute la masse passe du jaune rosâtre au jaune violet.

4) sous forme de Pb F Cl

La solution, résultant de la minéralisation par $\text{Na} + \text{NH}^3$, est mise à bouillir, filtrée, refroidie, et complétée à 250cc.

50cc de la solution sont additionnés de 2cc de ClH à 10 %, puis jusqu'à neutralité au méthyl-orange de NO^3H (1:3) 3 gouttes de NO^3H en excès sont ajoutées. La solution est filtrée, complétée à environ 100cc avec eau distillée et maintenue à $5^\circ \pm 1^\circ$.

Le Pb F Cl est précipité en ajoutant 15cc de $(\text{CH}^3\text{COO})^2$ 2pb à 10 % (solution contenant 80g. $\text{CH}^3\text{COO}^2\text{H}$ par litre) et la solution est maintenue 2 h. à $5^\circ \pm 1^\circ$. Le précipité cristallin blanc est recueilli, lavé 3 ou 4 fois avec 10cc d'eau distillée froide, et dissous dans NO^3H (1 : 3) chaud. L'ion $\text{Cl}^{(-)}$ est dosé par la méthode de Charpentier Volhard (NO^3Ag N/10 f, SCNNH^4 N/10 f, alun de fer ammoniacal).

Le pourcentage de fluor est donné par la formule :

$$\text{F \%} = \frac{19(20 \text{ f} - \text{Vf}') \times 250 \times 100}{50 \times 10.000 \times p} = \frac{0.95}{p} \times V$$

p = poids de produit dosé

V = volume de SCNNH^4

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

DOSAGE DE L'AZOTE DANS LES FLUOBORATES d'ARYLDIAZONIUM

D'après les indications de Wilke, Dorfurt (53) et de Schiemann et Pillarsky (63) nous avons employé de l'acide sulfurique, pour décomposer les fluoborates d'aryldiazonium et doser l'azote dégagé. Nous avons été amenés à remplacer SO^4H_2 par PO^4H_3 , chaque fois que le dosage pouvait être perturbé par une oxydation due à SO^4H_2 .

Nous nous sommes finalement arrêtés à la méthode suivante : la substance à doser est pesée dans un petit tube de



verre. Dans le récipient A fermé par un bouchon de caoutchouc à 2 trous, se trouve SO^4H_2 à 50 %, désaéré préalablement par ébullition. Le tube en T (C) est en relation avec un azomètre par son tube horizontal, tandis que par la partie verticale passe un tube de verre D qui sert à maintenir le tube pesé. Par soulèvement de D, F tombe et la substance vient en contact avec SO^4H_2 .

Pour effectuer un dosage, on balaye l'appareil par un courant de CO , on fait tomber F et termine l'opération en portant SO^4H_2 à l'ébullition jusqu'à non dégagement d'azote, ce qui peut exiger assez longtemps dans certains cas. On termine en balayant par un courant de CO_2 .

La lecture du volume d'azote permet de déterminer le pourcentage d'azote cherché.

B I B L I O G R A P H I E

=====

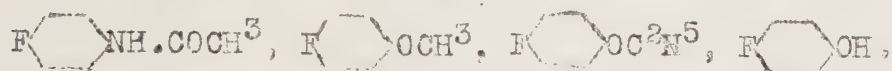
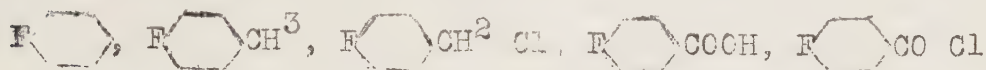
| | | | | | |
|----|--------------------------------|---------------------------|--------|------------------|--------|
| 1 | Bancroft, Whearty | Proc.Nat.Acad. | 17 | 183 | (1941) |
| 2 | Beckman | Rec.tr.ch.F.B. | 23 | 240 | (1904) |
| 3 | Blum, Vaubel | J.prakt.chem. | 57 | 383 | (1898) |
| 4 | Bockemüller | Z.anal.Chem. | 91 | 81 | (1932) |
| 5 | Bouth, Bixby | Ind.Eng. | 24 | 637 | (1932) |
| 6 | Brauns | J.Am.Ch.Soc. | 45 | 835 | (1923) |
| 7 | Brauns | J.Research Natl.Bur.Stand | 27 | 105 | (1941) |
| 8 | Cadenbach | Angew.Chem. | 46 | 130 | (1933) |
| 9 | Chablay | Ann.Chim. (9) | 1 | 510 | (1914) |
| 10 | Deussen | J.prakt.chem. | 114 | 91 | (1926) |
| 11 | Deussen | Monatsh. | 28 | 163 | (1907) |
| 12 | Dimroth et Bockemüller | | Ber 64 | 521 | (1931) |
| 13 | Duparc, Wenger, Graz | Hely C.A. | 8 | 280 | (1925) |
| 14 | Elving, Ligett | Ind.Eng.An.Ed. | 14 | 449 | (1942) |
| 15 | Feigl | | Ber 62 | 1138 | (1929) |
| 16 | Gautier, Clausmann | Comptes rendus | 154 | 1469, 1670, 1753 | (1912) |
| 17 | Gilman, Heck | J.Am.Ch.Soc. | 53 | 377 | (1931) |
| 18 | Hahn et Reid | J.Am.Ch.Soc. | 46 | 1651 | (1924) |
| 19 | Helferich, Gootz | | Ber 62 | 2506 | (1929) |
| 20 | Helferich, Bauerlein, Wiegand | Ann. | 447 | 31 | (1926) |
| 21 | Henne, Renoll | J.Am.Ch.Soc. | 61 | 2489 | (1939) |
| 22 | Hodgson, Nixon | J.Chem.Soc. | 1930 | 1085 | |
| 23 | Hoffmann, Lundell | J.Research Natl.Bur.Stand | 3 | 589 | (1929) |
| 24 | Hoffmann, Lundell | J.Research Natl.Bur.Stand | 20 | 610 | (1938) |
| 25 | Kimball, Tufts | Ind.Eng.An.Ed. | 19 | 150 | (1947) |
| 26 | Klemm et Schiömann | Z.phys.Chem. | 165 | 379 | (1933) |
| 27 | Kohlrausch et Rose | Z.phys.Chem. | 12 | 234 | (1894) |
| 28 | Kuster, Neunhoffer | Z.f.physiol.ch. | 172 | 181 | (1927) |
| 29 | Loon, Moyer | | Ber 29 | 841 | (1896) |
| 30 | Mayrhofer, Schneider, Wasitzky | Bioch.Zeitschr | 251 | 70 | (1932) |
| 31 | Meslans | Comptes rendus | 114 | 1072 | (1892) |
| 32 | Meslans | Bul. (3) | 9 | 109 | (1893) |
| 33 | Meyer et Hub | Monatsh | 31 | 933 | (1910) |
| 34 | Meyer et Van Coon | | Ber 29 | 841 | (1895) |
| 35 | Meyer et Schülz | Angew.Chem. | 38 | 203 | (1925) |
| 36 | Miller, Herschel, Hunt, Mc Bee | Ind.Eng.An.Ed. | 19 | 148 | (1947) |
| 37 | Moissan | Comptes rendus | 107 | 993 | (1888) |
| 38 | Moissan | Ann.Chim.phys. (6) | 19 | 266 | (1890) |
| 39 | Mougnaud | Comptes rendus | 192 | 1733 | (1931) |
| 40 | Mougnaud | Comptes rendus | 194 | 1507 | (1922) |
| 41 | Nichols et Olsen | Ind.Eng. An.Ed. | 15 | 342 | (1943) |

| | | | | | | |
|----|-------------------------|-----------------------|------|--------------|------|--------|
| 42 | Ost | | Ber. | <u>26</u> | 151 | (1893) |
| 43 | Paterno | Gazz. | | <u>40</u> | 371 | (1919) |
| 44 | Paterno | Analyst, | | <u>45</u> | 147 | (1920) |
| 45 | Pflaum, Wenzke | Ind.Eng.An.Ed. | | <u>4</u> | 392 | (1932) |
| 46 | Piccard, Buffat | Helv.C.A. | | <u>6</u> | 1047 | (1923) |
| 47 | Piccard, Buffat | Z.f.analyt.chem. | | <u>67</u> | 416 | (1925) |
| 48 | Piccard, Montmollin | Helv.C.A. | | <u>6</u> | 1020 | (1923) |
| 49 | Piccard, Montmollin | Z.f.analyt.chem. | | <u>74</u> | 320 | (1928) |
| 50 | Ruff,Keim | Z.anorg.chem. | | <u>192</u> | 251 | (1930) |
| 51 | Ruff,Keim | Z.anorg.chem. | | <u>201</u> | 254 | (1931) |
| 52 | Schiemann | Z.phys.chem. | | <u>A 156</u> | 397 | (1931) |
| 53 | Schiemann et Pillarsky | | Ber. | <u>62</u> | 3035 | (1929) |
| 54 | Schmitt et Gehren | J.prakt.chem. | | <u>114</u> | 91 | (1926) |
| 55 | Shoesmith,Sosson,Slater | J.chem.Soc. | | <u>1926</u> | 2760 | () |
| 56 | Simons,Block | J.A.M.ch.Soc. | | <u>61</u> | 2964 | (1939) |
| 57 | Slothouwer | Rec.tr.ch.P.B. | | <u>33</u> | 327 | (1914) |
| 58 | Swarts | Bul.acad.roy.belg.(3) | | <u>35</u> | 375 | (1898) |
| 59 | Swarts | Bul.acad.roy.Belg.(3) | | <u>39</u> | 414 | (1900) |
| 60 | Vaughn et Nieuwland | Ind.Eng.An.Ed. | | <u>3</u> | 274 | (1931) |
| 61 | Wallach Housler | Ann. | | <u>243</u> | 243 | (1888) |
| 62 | Whearty | J.Phys.chem. | | <u>35</u> | 3143 | (1931) |
| 63 | Wilke,Dorfurt, Balz | | Ber. | <u>60</u> | 116 | (1927) |

C O N C L U S I O N S G E N E R A L E S

A) Dans un premier chapitre, nous avons donné un aperçu des principales méthodes d'introduction du fluor dans les molécules organiques, en insistant particulièrement sur le procédé de Balz et Schiemann.

B) Dans le chapitre suivant, la description de la préparation des composés suivants :



nous a permis de confirmer les données antérieures des auteurs et de montrer de plus que :

1°) Il est possible d'augmenter le rendement de précipitation du fluoborate de phényldiazonium, en employant du nitrite solide pour effectuer la diazotation.

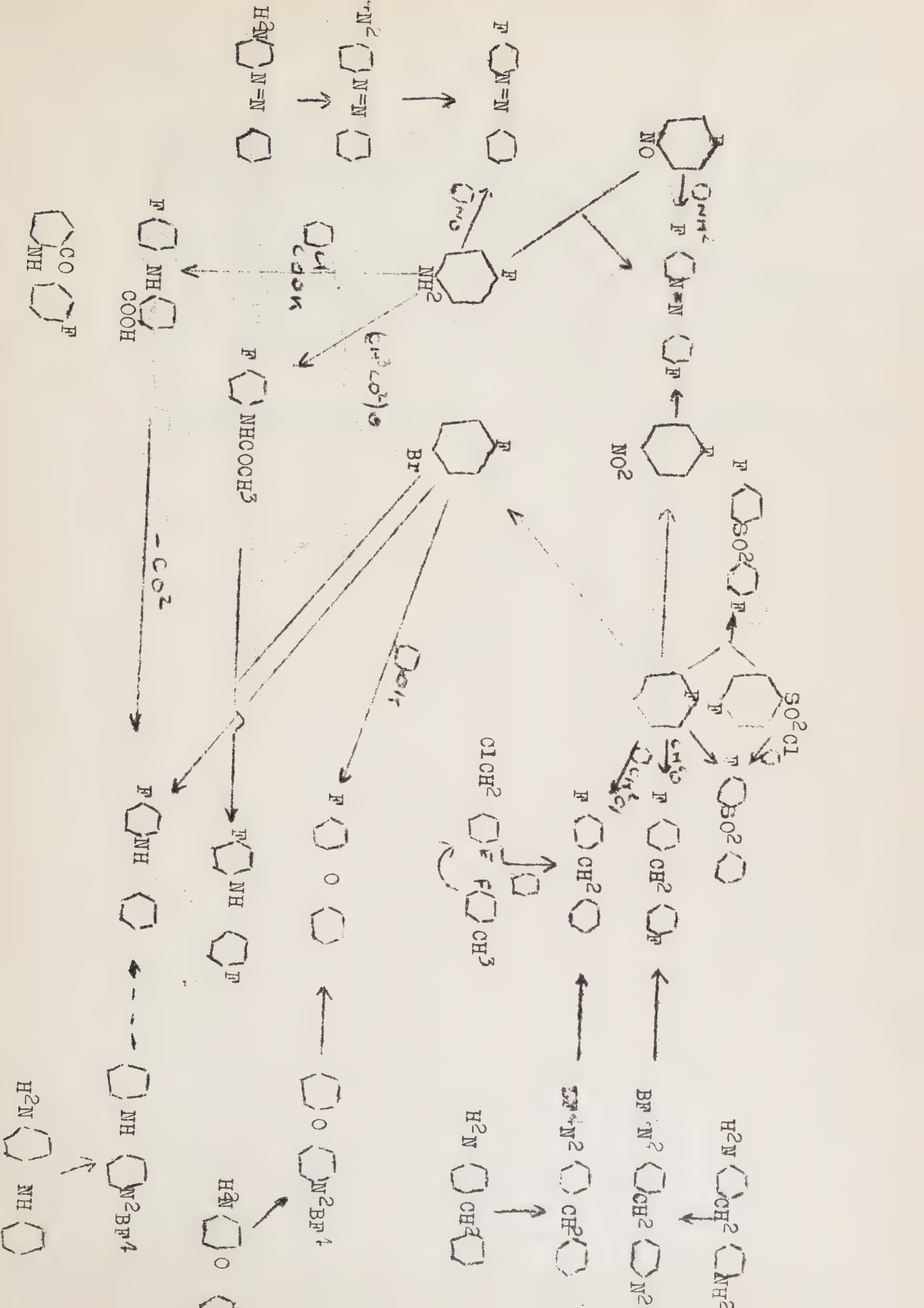
2°) L'acide fluoborique, obtenu par dissolution d'acide borique dans l'acide fluorhydrique est d'une pureté suffisante. Une purification plus poussée n'a pas influé sur le rendement de la préparation de p.fluoronitrobenzène.

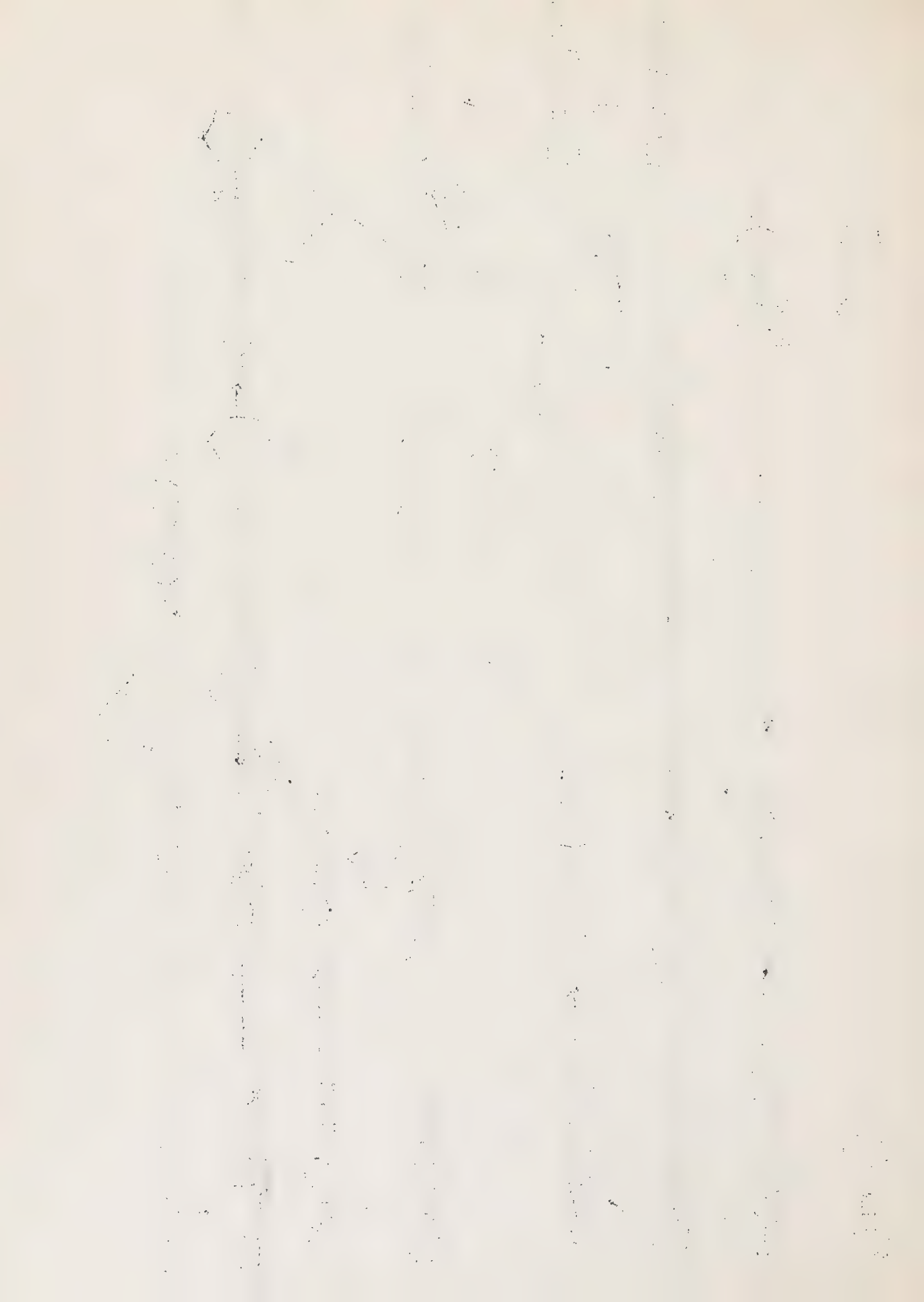
3°) L'emploi l'anisol pour l'absorption de fluorure de bore permet un stockage et une récupération facile de ce gaz.

4°) L'usage simultané de la distillation fractionnée sous pression réduite et de la cristallisation fractionnée est un mode efficace pour la séparation du dérivé para au mélange d'isomères provenant de la nitration du fluorobenzène.

5°) Nous avons donné, pour le chlorure de p.fluorobenzyle, mal décrit dans la littérature, la densité, l'indice de réfraction et le point d'ébullition sous 24mm.

C) Dans un troisième chapitre, nous avons appliqué la méthode de Balz et Schiemann à la transformation de dérivés aminés en dérivés fluorés et les méthodes générales de la chimie organique à la transformation de composés déjà fluorés. Nous avons ainsi réalisé, les transformations résumées dans le tableau IX.





D) L'examen et la comparaison des constantes physiques des composés obtenus avec celles des composés halogénés correspondants s'accordent avec les différentes indications fournies par les auteurs, relatives à l'influence du fluor.

E) L'emploi de la méthode de dosage du fluor (minéralisation dans l'ammoniac liquide) décrite dans le dernier chapitre, nous a permis de doser convenablement tous nos produits. Il s'est avéré inutile d'employer la méthode plus complexe de Miller et ses collaborateurs, nécessaire dans le cas des composés perfluorés.

F) Au cours de ce travail, nous avons ainsi isoler, purifier et caractériser un certain nombre de composés nouveaux rassemblés dans le tableau X.

--:--:--:--:--:--:--

T A B L E A U X

| Composés | Formules | F | t° | n _D ^t | d ₄ ^t | μ _{mm} | F _p | Modes de préparation |
|---|---|----------|----|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|--|--|
| I
Fluoro-4diphénylméthane | $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ | | 21 | 1,5562 | 1,0833 | 746 | 255-6° | F CH ₂ Cl + |
| " | " | | 16 | 1,5624 | 1,0925 | 748 | 255-6° | de CH ₂ N ₂ . BF ₄ |
| I
Fluorodiphénylméthane | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ | | 19 | | 1,063 | 746 | 249-252) | (C ₆ H ₅ .CH ₂ Cl + C ₆ H ₅ F |
| | | | 21 | | 1,090 | 746 | 253-5° | |
| II
fluoborate de diphényl-
méthanediazonium-4 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_2\text{BF}_4$ | | | | | | | de CH ₂ NH ₂ |
| III
difluoro-1-4'diphényl-
méthane | $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{F}$ | 28°5 | | | 742 | 258-260 | de BF ₄ N ₂ CH ₂ N ₂ BF ₄ | |
| III
difluorodiphénylméthane | | | 16 | 1,5324 | 1,1523 | | | CH ₂ O + C ₆ H ₅ F |
| IV
fluoborate de diphényl-
méthanebisdiazonium-4-4' | $\text{BF}_4\text{N}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}_2\text{BF}_4$ | 101° | | | | | | de H ₂ N CH ₂ NH ₂ |
| V
acide p.fluorophényl-
aminobenzoïque-2 | $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOH}$ | 199-200° | | | | | | F NH ₂ + Cl
COOK |
| VI
fluoro-2 acridone | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{F}$ | 250° | | | | | | de F NH
COOH |
| VII
fluoro-2diphénylamine | $\text{F} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ | 35,5-36° | | | 718 | 290 | de F NH | COOH
NHCOCH ₃ + Br
NHCOCH ₃ + Br |
| " | " | 36° | | | | | | F |

T A B L E A U (suite)

| | | | | | | | | | | |
|------|---|---|----------|--------|--------|----|-----|----|----------------------------|---|
| III | di fluoro-2-4'
diphénylamine | | 39° | | | 17 | 182 | F | NH, COCH ₃ + Br | F |
| IX | fluoborate de
diphénylami diazonium-4 | | 127° 5 | | | | | de | | |
| X | fluoro-4 azobenzène | F | 82° 5 | | | | | F | NO + N ² N | |
| | " | " | 82° 5 | | | | | | NO + H ² N | F |
| | " | " | 82° 5 | | | | | de | N = N | N ² . BF ₄ ⁻ |
| XI | fluoborate d'azobenzène
diazonium-4 | | 140-142° | | | | | de | N = N | NH ₂ |
| XII | fluoro-4 diphényl'éther | | 16 | 1,5315 | 1,1523 | | | | OK + Br | F |
| | " | " | | | | | | | | BF ₄ ⁻ |
| XIII | fluoborate de
diphényl'éther diazonium-4 | | 138° | | | | | de | | NH ₂ |
| XIV | fluoro-4 diphénylsulfone | F | 113° | | | | | F | SO ₂ Cl + | |
| | " | " | 113° | | | | | | SO ₂ Cl + | F |
| XV | di fluorodiphénylsulfone | F | 101° | | | | | F | SO ₂ Cl + | F |

TABLE DES MATIERES

| | <u>Pages</u> |
|---|--------------|
| INTRODUCTION | 2 |
| GENERALITES : méthodes générales de fluoruration | 4 |
| I) Action du FLUOR sur les composés organiques..... | 4 |
| A) FLUOR libre | 4 |
| B) Composés générateurs du fluor | 6 |
| II) Action de l'ACIDE FLUORHYDRIQUE et des FLUORURES
métalliques | 7 |
| III) Transformation $ArNH_2 \rightarrow Ar-F$ | 10 |
| 1°) Sels de diazonium $\neq$ acide fluorhydrique | |
| 2°) Composés diazoaminés et acide fluorhydrique.. | |
| 3°) Fluoborates d'aryldiazonium | 16 |
| Matières premières fluorées : tableau d'ensemble | 21 |
| I) Application de la méthode de Balz et Schiemann... | 22 |
| II) Transformation des composés précédents | 25 |
| Partie expérimentale | 30 |
| Bibliographie | 53 |
| Composés du type $F-\text{C}_6\text{H}_4-X-\text{C}_6\text{H}_4-F$ et $F-\text{C}_6\text{H}_4-X-\text{C}_6\text{H}_4-F$ | 58 |
| Dérivés du diphenylméthane..... | 59 |
| Dérivés de la diphenylamine | 64 |
| Dérivés du benzèneazobenzène | 68 |
| Dérivés du diphenyléther | 71 |
| Dérivés de la diphenylsulfone | 73 |
| Partie expérimentale | 75 |
| Bibliographie | 112 |
| Propriétés physiques des composés fluorés organiques ... | 114 |
| Recherche et dosage du fluor dans les comp.fluor.organiques | 121 |
| Dosage de l'azote dans les fluoborates d'aryldiazonium... | 126 |
| Bibliographie | 127 |
| CONCLUSIONS GENERALES | 129 |

Deuxième Thèse

LIAISON HYDROGÈNE

Vu
Les Membres du Jury,

MM. PRETTRE
PARIS
COLONGE

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer
LYON, le

Le Recteur,
ALLIX

